UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'Ordre : 133
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

F. STEEGMULLER

INGÉNIEUR-CHIMISTE DIPLOMÉ I. C. S.

INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE
STRASBOURG

1re THÈSE . *a)* **Contribution à l'étude de l'addition du sulfocyanogène aux doubles liaisons oléfiniques.**

b) **Contribution à l'étude de la polymérisation du styrolène.**

2e THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 4 JUIN *1943 devant la Commission d'examen :*

MM. H. WEISS, *Président*

G. HUGEL, A. CHRÉTIEN } *Examinateurs*

BÉTHUNE (P.-de-C.)
IMPRIMERIE C. BASIN
34 - 36, Boulevard Thiers
1943

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DES SCIENCES

N° d'Ordre : 133
Série U

THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

Mention : *SCIENCES*

PAR

F. STEEGMULLER

INGÉNIEUR-CHIMISTE DIPLOMÉ I. C. S.

INGÉNIEUR DIPLOMÉ DE L'ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE DU PÉTROLE

STRASBOURG

1re THÈSE : *a)* **Contribution à l'étude de l'addition du sulfocyanogène aux doubles liaisons oléfiniques.**

b) **Contribution à l'étude de la polymérisation du styrolène.**

2e THÈSE : **Proposition donnée par la Faculté.**

Soutenues le 4 JUIN *1943 devant la Commission d'examen :*

MM. H. WEISS, *Président*

G. HUGEL, A. CHRÉTIEN } *Examinateurs*

BÉTHUNE (P.-de-C.)
IMPRIMERIE C. BASIN
54 - 56, Boulevard Thiers
1943

Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg

Doyen .. .. MM. A. DANJON, Professeur d'Astronomie.

Doyen honoraire .. .. .. E. BATAILLON.

Professeurs honoraires .. E. CHATTON, E. ESCLANGON, M. FRECHET, H. GAULT, M. GIGNOUX, L. HACKSPILL, C. HOUARD, E. De MARGERIE, G. RIBAUD, R. THIRY, E. TOPSENT, G. VALIRON, H. VILLAT.

Professeurs

MM.	H. OLLIVIER	Physique générale.
	E. TERROINE	Physiologie générale.
	J. De LAPPARENT ..	Minéralogie et Pétrographie.
	G. DUBOIS	Géologie et Paléontologie.
	P. De BEAUCHAMP ..	Zoologie et Anatomie comparée.
	L. BOUNOURE	Biologie générale.
	R. ROMANN	Chimie générale et Chimie Phys.
	G. FOEX	Physique expérimentale.
	A. KIRRMANN	Chimie organique.
	H. WEISS	Physico-chimie des hydrocarbures.
	L. NEEL	Physique générale.
	G. HUGEL	Chimie du pétrole.
	R. HOCART	Minéralogie.
	A. ROUSSEL	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions.
	R. BONNET	Physique et Chimie biologiques.
	A. CHRETIEN	Chimie minérale.
	J. MARESQUELLE ..	Botanique.
	H. FORESTIER	Chimie.
	N.	Botanique.
	N.	Mécanique rationnelle.
	N.	Chimie générale.
	N.	Analyse supérieure.
	N.	Physique du Globe.
	N.	Mathématiques générales.

Maîtres de conférences

J. ROTHE	Physique du Globe.
Ch. SADRON	Physique générale.
Ph. L'HERITIER	Zoologie.
J. YVON	Physique mathématique.
L. CAGNARD	Physique du Globe.
A. HEE	Botanique.
E. WOLFF	Biologie générale.
Ch. EHRESMANN ..	Mathématiques.
Cl. CHABAUDY	Mathématiques générales.
N.	Chimie appliquée.

Secrétaire .. .. E. MARANDON

A LA MÉMOIRE DE MES CHERS PARENTS,

en souvenir reconnaissant.

A MA FEMME ET A MES ENFANTS,

témoignages d'affection.

A mon maître Georges HUGEL,

A Monsieur Henri WEISS,

Directeur de l'Ecole du Pétrole

hommages respectueux.

PREMIÈRE PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ADDITION DU SULFOCYANOGÈNE AUX DOUBLES LIAISONS OLÉFINIQUES

INTRODUCTION

MM. HUGEL & KRASSILCHIK ayant constaté que l'addition du radical sulfocyanogène aux a. oléfines (1) donnait une constante de vitesse de réaction qui était invariable pour toutes ces oléfines, ainsi que pour certains carbures pouvant s'apparenter à ces oléfines (styrolène), il était logique de se demander pour quelle raison on obtenait cette constante.

Une première hypothèse semblait s'imposer. En effet, lors de la préparation des solutions de sulfocyanogène avec le brome et le sulfocyanure de plomb en suspension acétique, il pouvait rester de faibles traces de brome n'ayant pas réagi avec le sel de plomb. Ce brome pouvait donner une réaction parasite à côté de celle du sulfocyanogène et conduire de cette façon à une constante qui est toujours la même dans tous les cas. Ces faibles traces de brome pouvaient aussi être capables de catalyser l'addition du sulfocyanogène dans un certain sens et conduire encore à cette constante.

Une deuxième hypothèse envisageait la présence d'impuretés provenant des matières premières employées. Ces impuretés agiraient dans le même sens que le brome.

Pour tirer cette question au clair nous avons envisagé de préparer nos solutions avec un autre corps que le brome. Nous avons choisi le chlore. Si donc la constante obtenue était due aux traces d'halogène restées en solution, il y avait des chances que la constante soit différente pour deux halogènes différents.

Pour éviter que des impuretés puissent agir dans un sens catalytique quelconque, nous avons purifié toutes les matières employées et veillé à la propreté rigoureuse de tout notre matériel servant à ces essais.

---

(1) dans le texte la désignation « a. » veut dire alpha, la désignation « b. » veut dire bêta.

CHAPITRE I

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES SUR L'ADDITION D'HALOGÈNE AUX DOUBLES LIAISONS

Dans la thèse de M. KRASSILCHIK, « Etude de l'Action du Sulfocyanogène sur les carbures non saturés », sont réunis toute une série d'exemples qui montrent que cette réaction, qui s'exprime par une équation extrêmement simple, si l'on ne considère que le point de départ et le point d'arrivée, est en réalité fort complexe.

Les résultats de M. KRASSILCHIK peuvent se laisser résumer de la façon suivante : toutes les a. oléfines additionnent le sulfocyanogène suivant une réaction bimoléculaire et avec la même constante de vitesse de réaction. Toutes les oléfines où la double liaison se trouve ailleurs qu'au bout terminal de la molécule additionnent le sulfocyanogène sans qu'il soit possible de calculer une constante de vitesse de réaction. Cette réaction est même généralement plus rapide que pour les a. oléfines.

Très curieuses sont alors les inversions de vitesse de réaction que l'on observe avec l'iode par rapport au sulfocyanogène. L'iode s'additionne plus rapidement aux a. oléfines qu'aux autres oléfines. Nous avons nous-mêmes trouvé des exemples où l'addition de sulfocyanogène se fait avec une vitesse très grande et où, par contre, il n'y a aucune indication d'une réaction avec l'iode. Par l'introduction de groupes chimiquement actifs tels que les groupes alcool, oxhydryle, carboxyle, halogénure, au voisinage immédiat de la double liaison, on peut faire baisser la réactivité de cette dernière jusqu'au point de la faire disparaître complètement. Ainsi les acides, respectivement les éthers-sels, maléique et fumarique n'additionnent ni le sulfocyanogène ni même le brome. Pour ce dernier il faut déjà travailler en présence de lumière pour déclencher la réaction.

Par ailleurs, il a pu être démontré que l'addition d'halogène aux doubles liaisons peut être catalysée, ou être ramenée en dernier lieu à la présence de certaines impuretés qui se forment,

soit par action de l'halogène sur le solvant, comme par exemple le chlorure d'iode par action de l'iode sur le tétrachlorure de carbone, ou de l'acide bromhydrique par action du brome sur le chloroforme, ou encore par action de l'halogène sur la substance non saturée par substitution et formation de l'acide halogènehydrique.

Tous ces faits que nous résumons maintenant succintement, pour les discuter plus loin avec plus de détails, amènent tout naturellement l'idée que les chemins de la nature sont multiples dans ce cas particulier qui nous occupe et qui constitue un exemple de plus à ce que nous constatons si souvent en chimie, que l'on s'achemine vers le même but final par des voies très différentes.

Par conséquent, nous arrivons à la conclusion que l'addition d'halogène à une double liaison doit se faire d'après des mécanismes différents, suivant la nature de la double liaison d'un côté et suivant la nature de l'halogène d'un autre côté. Ce sont ces différentes possibilités que nous voulons discuter maintenant, autant qu'elles soient connues.

Dans son travail, WACHHOLTZ (1) étudie la réaction photochimique du brome sur les éthers maléique et fumarique. L'auteur a démontré que le rendement quantique est bien supérieur à 1, qu'il dépend de la couleur de la lumière active et est indépendant de la concentration en brome dans le cas de la réaction d'addition. Il faut donc admettre, d'après nos connaissances actuelles, qu'une molécule de brome activée par un quantum lumineux est à même de catalyser l'addition de plus d'une molécule de brome à l'éther-sel (environ 8).

D'après les travaux de BERTHOUD et de ceux de BODENSTEIN et de leurs collaborateurs il a été rendu vraisemblable qu'une molécule de brome se décompose en atomes, après absorption d'un quantum lumineux. Il semblerait donc que l'intensité lumineuse, la concentration en éther-sel, et la concentration en brome devraient avoir une influence sur le rendement quantique, si c'est bien l'atome de brome qui est l'agent actif, parce que ces atomes de brome doivent avoir la tendance de se recombiner à nouveau pour former une molécule. Du fait que ces relations sont inexistantes, cette explication, qui se base sur les atomes de brome, a été mise en doute jusqu'à présent. On peut peut-être trouver une explication en admettant que les atomes de

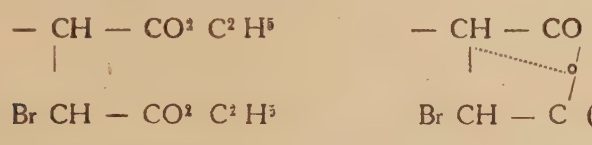
(1) Die photochemische Einwirkung des Broms auf Malein — und Fumarsäurediaethylester. Zeitsch. phys. Chem. 125 (1927) p. 1.

brome ne sont pas détruits par reconstitution des molécules de brome mais par un autre mécanisme beaucoup plus rapide.

Pour ce faire on ne peut guère laisser intervenir le solvant (CCl^4) ni les molécules de brome parce qu'ils sont saturés. Il semble donc qu'il n'y ait rien d'autre que les molécules d'éther-sel non saturées qui se combinent à l'atome de brome en formant un radical libre. Ces radicaux libres ne régénèrent plus l'éther-sel non saturé et l'atome de brome, mais se combinent avec un deuxième atome de brome pour former un dibromure. On peut également admettre que ces radicaux forment des éthers dibromés succiniques lorsqu'il y a choc avec une molécule de brome. A ce moment, l'atome de brome, qui avait été combiné d'une façon assez labile, est de nouveau éliminé. S'il n'y a pas combinaison au moment du choc avec la molécule de brome, il peut être éliminé également, ou peut être éliminé spontanément pour des causes d'instabilité, mais alors il provoque la transposition de l'éther maléique en éther-sel fumarique.

A cause de la courte durée de ces molécules incomplètes, la probabilité de la rencontre avec une molécule de brome est faible et ne s'étend qu'à une partie de ces molécules incomplètes, et l'importance de cette partie dépend de la concentration en brome. Ainsi s'explique la proportionnalité entre le rendement quantique et la concentration en brome, aussi bien que son indépendance de la concentration en éther-sel et de l'intensité lumineuse.

Pour la constitution de ces radicaux intermédiaires on a proposé les formules suivantes :



Richard SCHMIDT (1) a repris le travail de WACHOLTZ à l'exemple des éthers diméthyliques des acides maléique et fumarique. En ce qui concerne l'addition du brome à l'éther maléique, l'auteur a obtenu des résultats incontrôlables, à cause de réactions secondaires qui peuvent même, dans certains cas, provoquer l'élimination de brome. Les résultats de WACHHOLTZ ont pu par contre être confirmés à l'aide de l'éther diméthylique de l'acide fumarique. Ces deux auteurs ont travaillé en solution de tétrachlorure de carbone.

(1) Zeitsch. phys. Chem. B, 1, 1928. page 205.

En milieu de chloroforme, ainsi que l'ont fait par exemple MEYER et PUKALL (1) HAUSON et WILLIAMS (2), l'addition de brome est une réaction autocatalytique. MEYER et PUKALL supposent que le premier stade de la réaction photochimique est donné par l'équation :

$$CH\,Cl^3 + Br^2 = C\,Br\,Cl^3 + H\,Br$$

C'est donc l'acide bromhydrique qui jouerait le rôle de catalyseur, mais ils supposent aussi la présence d'autres réactions secondaires, vraisemblablement dues à la présence d'oxygène. HAUSON et WILLIAMS admettent que les traces d'acide bromhydrique peuvent également se former par des réactions de substitution entre le brome et la substance non saturée. Ils ont démontré que l'addition de brome aux acides ortho, méta, paraméthoxycinnamiques est quelques centaines de fois plus rapide qu'avec l'acide cinnamique. Ils expliquent cela par le fait que l'introduction du groupe méthoxy dans le noyau benzénique facilite la substitution par le brome, et que la vitesse de réaction d'addition est conditionnée précisément par la facilité avec laquelle se fait la substitution. Si l'on introduit par contre dans le noyau benzénique un substituant qui rend la bromuration plus difficile dans le noyau, on doit trouver une réaction d'addition plus lente et, surtout, une période d'induction plus longue. Ainsi les éthers méthyliques des acides ortho, méta, paranitrocinnamiques n'additionnent plus le brome, ou très lentement, mais la période d'induction disparaît si l'on ajoute de l'acide bromhydrique intentionnellement.

DAVIS (3) conclut qu'en milieu de tétrachlorure de carbone et dans l'obscurité, la réaction d'addition du brome aux oléfines est catalysée par des impuretés, notamment par un hydrate de brome. Il est arrivé à cette conclusion par l'observation suivante : la vitesse de réaction augmente quand on abaisse la température de 25° à 0°. BOESEKE a démontré que l'addition d'iode aux doubles liaisons, en milieu de tétrachlorure de carbone, se fait par l'intermédiaire du chlorure d'iode, qui prendrait naissance par action de l'iode sur le solvant suivant l'équation :

$$C\,Cl^4 + I^2 = I\,Cl + C\,Cl^3\,I$$

---

(1) Zeitsch. phys. Chem. A, 145, 1929, page 360 (Die Bromierung der Zimmtsäuren)

(2) « Addition of halogens to unsaturated acids and ethers » Part III The velocity of Bromine addition.

(3) J. Am. Chem. Soc. 1928, 50, 2769.

M. KRASSILCHIK décrit dans sa thèse comparativement l'addition d'iode du commerce et d'iode particulièrement purifié en milieu acétique cristallisable. Les vitesses de réactions ne sont pas les mêmes, les impuretés contenues dans l'iode du commerce ayant une influence sur cette vitesse de réaction, cependant l'action n'est pas uniforme. On a l'impression que la nature du carbure étudié intervient et décide du mécanisme de la catalyse. Il n'y a pas de doute que tel est le cas et les réactions d'addition que nous venons d'étudier en donnent de multiples exemples. Ainsi, l'addition de brome aux éthers maléiques doit être catalysée par la lumière, parce que les molécules de brome sont incapables de s'additionner à la double liaison de l'acide, respectivement de l'éther maléique, à cause du voisinage immédiat du groupement carboxyle. Seuls les atomes de brome actifs sont à même de le faire. On peut très bien concevoir l'existence de doubles liaisons dont l'activité n'est pas amoindrie par le voisinage du groupe électro-négatif et où l'intervention d'un catalyseur suffit pour déclencher l'addition de molécules d'halogène. On peut alors se poser la question si réellement toute réaction d'addition d'un halogène à une double liaison nécessite l'intervention d'un catalyseur, et s'il peut exister des cas où nous sommes réellement en présence d'une réaction bimoléculaire entre une substance non saturée et une molécule d'halogène. Nous devons alors supposer que c'est la molécule non saturée qui se trouve dans un état particulier. Partant de cette conception, BURAWOY (1) admet que la double liaison doit sa capacité réactionnelle à l'existence de biradicaux, suivant le schéma :

$$E = E' \longrightarrow \underset{|}{E} - \underset{|}{E'} \quad (E \text{ ou } E' = R_2\,C,\ R\,N,\ O \text{ ou } S)$$

L'addition de brome par exemple se ferait alors par l'intermédiaire de ces biradicaux d'après l'équation :

$$\underset{|}{E} - \underset{|}{E'} + X_2 \longrightarrow \underset{X}{\overset{|}{E}} - \underset{X}{\overset{|}{E'}} \quad (X = Br)$$

La vitesse d'addition est déterminée par le degré de saturation du biradical. L'auteur étudie d'abord la relation entre la vitesse d'addition et la quantité de biradicaux en équilibre avec la double liaison. On pourrait supposer que cette vitesse de réaction d'addition est d'autant plus grande qu'il y a plus de molécules sous forme de biradicaux, cependant l'inverse est le cas. La

(1) Zeitschr. phys. Chem. A, 164, 1933, page 1.
Ueber den Chemismus der Addition an Doppelbindungen.

vitesse d'addition ne dépend donc pas de la tendance de la double liaison à s'ouvrir, elle doit dépendre au contraire du degré de saturation de ces biradicaux. On peut calculer le nombre de biradicaux en équilibre d'après le spectre d'absorption des molécules, ce qui nous donne un ordre de grandeur de l'énergie nécessaire pour ouvrir une double liaison. On trouve un chiffre (2.500 - 9.000 calories) qui est bien plus faible que ceux qu'on avait calculés d'après la chaleur de combustion et qui était de 54.000 calories pour C = C.

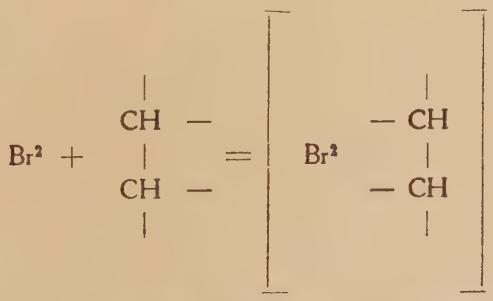
Si ce résultat paraît surprenant, il explique toutefois bien la grande réactivité des combinaisons non saturées, qui s'apparente souvent à celle de radicaux. Si l'énergie nécessaire pour ouvrir une des valences de la double liaison était réellement de 54.000 calories, ou si elle atteignait des valeurs seulement approchées, on ne pourrait comprendre la grande réactivité de la double liaison, elle devrait être au contraire aussi faible que celle d'une simple liaison. On peut tirer de ces raisonnements une conclusion d'une grande importance.

Ayant montré que la vitesse d'addition à une double liaison est d'autant plus grande que la quantité de molécules biradicales dans l'équilibre est plus petite, il faut admettre que tout choc entre un biradical et la substance additionnelle n'est pas suivi de réaction, parce que dans ce cas la vitesse de réaction dépendrait uniquement du nombre de biradicaux présents. Le nombre de chocs efficaces doit être d'autant plus faible qu'il y a plus de radicaux. Ce faible rendement des chocs pourrait être dû en principe à un facteur stérique (faible constante d'action), mais pourrait aussi être dû à la nécessité d'une énergie d'activation. L'influence du facteur stérique dans le cas de réactions avec des radicaux est peu probable d'après nos connaissances actuelles, elle n'est toutefois pas impossible, parce que nos connaissances ne s'étendent qu'à des valeurs monoatomiques. Si ces résultats peuvent être extrapôlés immédiatement à des valences polyatomiques est encore assez douteux. Jusque il y a très peu de temps on l'a généralement admis, aussi n'ont elles pas besoin d'énergie d'activation dans la réaction avec la molécule. Les considérations de mécanique quantique permettent cependant d'entrevoir la nécessité d'une énergie d'activation pour le cas de réactions entre radicaux et molécules, mais elle est considérablement plus faible que celle demandée par les réactions entre molécules. Ces énergies d'activation sont d'un ordre de grandeur de 15.000 calories. Des énergies de cet ordre de grandeur suffisent pour effacer les différences entre les énergies de rupture des dou-

bles liaisons et pour déterminer une inversion dans la grandeur de l'énergie d'activation totale, quand on compare différentes substances non saturées.

Sur le mécanisme total de l'addition d'halogènes aux doubles liaisons, nous envisageons ici les carbures non saturés, on peut se faire l'image suivante : la substance non saturée est un mélange en équilibre sous deux formes, la forme à double liaison et la forme biradicale. C'est la dernière qui est active et qui addition-ne la molécule d'halogène. Que cette addition se fait sous forme de molécules d'halogène sans dissociation appert des considérations suivantes développées par M. HUGEL (1).

On peut calculer la chaleur d'activation des a. oléfines pour l'addition du sulfocyanogène. Elle est de 15.130 calories par molécule. Cette chaleur est beaucoup plus faible que la chaleur de dissociation du sulfocyanogène (chaleur de dissociation de Cl^2 = 59.700 calories-molécule ; Br = 47.000 calories-molécule ; I^2 = 53.200 calories/molécule). On peut en conclure que la molécule de sulfocyanogène, et en général toute molécule d'halogène, s'additionne en entier aux carbures non saturés et toute théorie qui prévoit l'addition par atomes est peu vraisemblable. On peut donc écrire le schéma suivant :



Cette combinaison, qui est caractérisée par cette formule, constitue le premier stade qui n'est certainement pas stable et qui évolue rapidement, ou même instantanément, vers une forme stable, sans qu'il soit possible de saisir le moment où se fait la rupture de l'halogène. Celle-ci ne devient énergétiquement possible que par une compensation intramoléculaire, grâce à la formation de deux liaisons C — Br. La rupture de la molécule d'halogène et l'établissement de deux liaisons C — Br se font rigoureusement au même instant.

(1) Bull. Soc. Chim. Fr. 1935, 1, page 947.

CHAPITRE II

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Préparation des solutions de Sulfocyanogène

M. A. KRASSILCHIK a déjà décrit dans sa thèse le mode opératoire pour la préparation des solutions de sulfocyanogène dans l'acide acétique anhydre. Il y montre également la manière de déterminer l'Indice de Sulfocyanogène et les sources d'erreurs qu'il faut éviter pour obtenir des résultats précis.

Nous ne reviendrons donc pas plus spécialement sur cette préparation qui consiste essentiellement dans l'agitation d'une suspension acétique de sulfocyanure de plomb avec du brome ou une solution acétique de chlore, sauf en ce qui concerne les quelques détails particuliers que nous avons pu noter par la suite, et les précautions extrêmes que nous avons prises pour éviter toutes les impuretés éventuelles dans nos solutions.

Le but de notre travail étant de déterminer pour quelle cause les a. oléfines donnent une constante de vitesse de réaction, il nous fallait des réactifs extrêmement purs pour éviter toutes les réactions parasites, qui auraient pu fausser l'interprétation des résultats obtenus.

Comme nous avons, en particulier, préparé les solutions de sulfocyanogène par l'action du brome et du chlore sur le sulfocyanure de plomb en suspension acétique, nous avons fait subir au brome un raffinage préalable pour le débarrasser du chlore qu'il aurait pu contenir encore. Le chlore lui-même a été obtenu de façon à pouvoir être sûr de sa pureté totale. L'acide acétique n'a pas simplement été déshydraté et distillé, mais soumis à un traitement oxydant pour le débarrasser de tout ce qui aurait pu avoir une action sur les solutions de sufocyanogène, tant au point de vue de leur stabilité que de leur action sur les doubles liaisons des a. oléfines.

Dans ce qui suit nous allons donner les traitements particuliers à chacun des réactifs employés, ainsi que les observations que nous avons pu faire au cours de ces manipulations.

Traitement du Brome

Le brome pur que nous avons utilisé a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis, après décantation, il a été versé dans une solution concentrée de bromure de potassium pur dans laquelle il est soluble. Nous avons opéré de préférence dans un appareil à distiller entièrement en verre, pour éviter le contact du brome avec des bouchons.

Le ballon contenant la solution de brome dans le bromure de potassium était placé sur un bain-marie et était chauffé jusqu'à ébullition du brome. Ce dernier passait dans un bon réfrigérant à eau puis était reçu dans un flacon entouré de glace. De cette façon on n'était nullement incommodé par les vapeurs de brome, qui sont totalement condensées.

Pendant cette opération, le chlore qui aurait pu encore être contenu dans le brome a été fixé par le bromure de potassium et se trouvait ainsi éliminé. Le brome était finalement séché sur du pentoxyde de phosphore pendant un jour. Il était ensuite redistillé dans le même appareil que précédemment, qui a été parfaitement nettoyé et séché auparavant.

Préparation de la solution acétique de chlore

Quand nous utilisions le chlore à la place du brome, pour préparer les solutions de sulfocyanogène, celui-ci était en solution acétique. Cette solution acétique était préparée de la façon suivante : dans un Kipp nous faisions agir de l'acide chlorhydrique pur concentré sur du chlorure de chaux pur qui avait été d'abord empâté avec de l'eau, puis séché, pour obtenir un gâteau, et, finalement, cassé en morceaux de grandeur convenable pour pouvoir les introduire dans le générateur. Le chlore, souillé d'un peu d'acide chlorhydrique gazeux, était lavé dans des barboteurs contenant de l'eau et finalement il était séché par passage dans de l'acide sulfurique concentré et sur du chlorure de calcium. Le gaz sec arrivait dans de l'acide acétique anhydrique pur refroidi. On saturait l'acide par le chlore à 0° C.

Pour connaître le titre de ces solutions de chlore nous faisions des titrages par iodométrie.

Ces solutions sont très stables en flacons bien bouchés et elles s'emploient comme le brome avec le sulfocyanure de plomb, pour arriver aux solutions de sulfocyanogène.

Préparation de l'acide acétique anhydre pur (1)

Comme nous l'avons déjà dit plus haut, l'acide a été traité tout spécialement pour nos besoins. Nous l'avons d'abord fait bouil-

(1) Meyer Jacobson Vol 1 page 556.

lir plusieurs heures au reflux avec un excès de permanganate de potassium. Après ce traitement, nous avons distillé l'acide pour le séparer du permanganate non transformé et du bioxyde de manganèse.

L'acide était ainsi pur mais non encore anhydre. Pour le déshydrater nous y avons ajouté 10 % d'anhydride acétique pur, puis ce mélange a été soumis à l'ébullition au reflux pendant 2 heures.

Toutes ces opérations ont été faites dans un appareillage entièrement en verre. L'acide a été stocké dans des flacons bien bouchés à l'émeri, rigoureusement propres et secs.

Préparation du Sulfocyanure de Plomb

Cette préparation a été décrite par M. KRASSILCHIK dans sa thèse. Elle se fait facilement par double décomposition entre le nitrate de plomb et le sulfocyanure de potassium ou de sodium.

KAUFMANN & GAERTNER n'indiquent pas s'ils l'ont obtenu de cette façon. Par un concours de circonstances non prévues nous ne disposions ni de nitrate de plomb ni de sulfocyanure de potassium au moment de la première préparation du sulfocyanure de plomb. Nous avons alors utilisé de l'acétate de plomb et du sulfocyanure d'ammonium. La préparation semblait marcher à première vue puisque nous obtenions un précipité qui était du sulfocyanure de plomb. Seulement, quand nous cherchions à déterminer le rendement de cette préparation, nous avons dû constater qu'il était déplorable. Ces mauvais rendements, et des observations faites pendant la préparation même, nous ont conduit à étudier ce cas de plus près. Nous allons donc donner dans la suite les résultats de cette étude.

Anomalies dans la préparation du Sulfocyanure de Plomb

Partant de quantités d'acétate de plomb et de sulfocyanure d'ammonium, calculées d'après la formule de réaction, nous avons dissout chaque sel dans de l'eau distillée et les solutions ont été filtrées avant leur emploi. La solution de sulfocyanure d'ammonium a été versée lentement dans la solution d'acétate de plomb. Nous avons alors constaté les faits suivants :

a) aucun précipité ne se forme au début. On remarque un faible louche qui disparaît aussitôt qu'on agite la solution ;

b) à partir d'un certain moment le louche persiste et dans la solution on voit cristalliser un produit légèrement jaunâtre et lourd. En laissant déposer les cristaux formés, au fur et à mesure de leur cristallisation, on remarque qu'à partir du moment où l'on a ajouté environ la moitié de la solution de sulfocyanure d'ammonium il ne précipite plus rien. Nous avons alors filtré la solution pour recueillir les cristaux formés. Ceux-ci ont été lavés puis séchés sur du $P^2 O^5$.

c) au filtrat obtenu en (b) nous avons ajouté alors la solution restante de sulfocyanure d'ammonium. Aucun précipité ne s'est formé. Après quelques heures de repos il y a eu précipitation brusque de cristaux. Nous avons essoré et recueilli le produit obtenu.

d) le filtrat obtenu en (c) était évaporé au bain-marie. On a obtenu de beaux cristaux très solubles dans l'eau.

Il est assez difficile de dire ce qui se produit en (a) puisque l'on n'obtient aucun produit capable d'être analysé.

En (b) il se forme un composé cristallin lourd qui se dépose très rapidement. C'est le sulfocyanure de plomb qu'on a voulu préparer. Nous avons fait des déterminations de plomb, d'azote et de soufre sur ce produit, pour contrôler son identité. Les résultats obtenus ont été les suivants :

	Pb %	S %	N %
Calculé d'après $Pb(SCN)^2$	64,09	19,81	8,63
Trouvé	64,00	20,1	8,60

On est donc bien en présence du sulfocyanure de plomb, seulement la quantité obtenue est loin de la théorie, puisque l'on ne recueille que 50 % environ de ce que l'on devrait obtenir.

Nous avons aussi analysé les produits obtenus en (c) et (d). Le premier n'a donné aucun résultat constant permettant de lui donner une formule bien déterminée. Ce doit être un mélange de plusieurs corps qui ont cristallisé en même temps.

Les cristaux obtenus en (d) ont été soumis à l'analyse élémentaire pondérale et les résultats nous ont conduit à admettre pour ce corps la formule suivante :

$$Pb(SCN)^2, 2\,CH_3\,COONH^4$$

Les résultats de l'analyse concordent en effet très bien avec les chiffres calculés pour cette formule :

	Pb %	S %	N %	C %	H%
Calculé	43,4	13,42	11,74	15,09	2,9
Trouvé	41,8	13,9	12,18	15,00	3,25

Ceci explique aussi pourquoi, dans ce cas particulier, on n'arrive pas à obtenir des rendements convenables en sulfocyanure de plomb. En effet, à partir du moment où la concentration en acétate d'ammonium devient suffisante, le sel qui devrait précipiter entre en solution dans celui-ci pour former le produit dont nous avons donné la formule ci-dessus.

Nous avons vérifié la solubilité du sulfocyanure de plomb dans l'acétate d'ammonium en saturant une solution du dernier sel avec du sulfocyanure de plomb. La solution obtenue a été évaporée et les cristaux analysés. Les résultats ont été en tous points identiques à ceux obtenus plus haut, ce qui montre encore une fois que c'est bien par dissolution de sulfocyanure de plomb dans l'acétate d'ammonium qu'on arrive à ce corps.

Dans le cas du nitrate de plomb et du sulfocyanure de potassium ou de sodium rien de tel ne se passe, puisque le sulfocyanure de plomb n'est soluble ni dans le nitrate de potassium ni dans le nitrate de sodium.

Titrage et stabilité des solutions de sulfocyanogène

Le titrage se fait en ajoutant une solution d'iodure de potassium à une quantité connue de la solution de sulfocyanogène. L'iode mis en liberté est titré par l'hyposulfite (voir thèse KRASSILCHIK).

La stabilité des solutions dépend beaucoup des manipulations auxquelles ces solutions sont soumises. Tous les récipients devant contenir le sulfocyanogène en solution acétique doivent être parfaitement secs et propres et être bouchés à l'émeri. La lumière trop vive est à éviter. La présence de vapeurs de produits chimiques peut provoquer une décomposition presque immédiate de la solution de sulfocyanogène. Nous indiquons comme exemple l'ammoniaque, qui, s'étant trouvé accidentelle-

ment en flacon ouvert à côté d'une solution en train de filtrer, avait produit la polymérisation presque totale du sulfocyanogène. En effet, le temps que durait la filtration avait suffi pour faire précipiter une poudre jaune dans la solution, poudre qui est connue sous le nom de « Canarin » et qui provient de la polymérisation du radical sulfocyanogène.

Si l'on prend bien soin de travailler avec des produits purs et anhydres, et en se conformant aux quelques règles énoncées ci-dessus, on peut obtenir des solutions stables pendant plusieurs jours.

Nous donnons à titre d'exemple les titrages de deux solutions de sulfocyanogène, dont l'une était préparée avec de l'acide acétique anhydre mais non purifié et l'autre avec un acide purifié. Nous indiquons pour plus de simplicité les nombres de centimètres cubes d'hyposulfite utilisés pour ces titrages :

a) Solution préparée avec un acide non purifié

Solution en cc		Hyposulfite en cc
	10	9,50
après 2 hres.	10	8,80
après 4 hres.	10	8,00
après 6 hres.	10	7,00

b) Solution préparée avec un acide purifié

Solution en cc		Hyposulfite en cc
	10	9,60
après 2 hres.	10	9,60
après 4 hres.	10	9,55
après 6 hres.	10	9,55
après 24 hres.	10	9,50
après 48 hres.	10	9,45

Toutes les solutions qui ne sont pas stables jaunissent. Au début de la préparation il y a simplement coloration, par la suite il y a précipitation de la poudre jaune dont nous parlions plus haut.

RÉSULTATS OBTENUS

En employant les solutions, dont nous avons donné la préparation plus haut et les soins tout particuliers dont elles ont été entourées, nous avons pu obtenir les résultats ci-dessous.

Pour fixer les idées nous précisons que le calcul des constantes de vitesse de réaction a été fait d'après la formule de NERNST pour les réactions binoléculaires, et indiquée, avec toutes les explications utiles, par M. KRASSILCHIK dans sa thèse. Cette formule se transforme finalement en une formule qui permet le calcul avec des logarithmes ordinaires et que nous voudrions encore indiquer rapidement, puisque la thèse de M. KRASSILCHIK ne la donne pas :

$$K = \frac{2{,}303 \left[\begin{array}{c}\text{volume de la solution}\\ \text{de sulfocyanogène}\end{array}\right]}{(a-b)\,t \left[\begin{array}{c}\text{titre de la solution}\\ \text{de sulfocyanogène}\end{array}\right]} \times \log \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$$

(a) étant compté en centimètres cubes décinormaux de solution de sulfocyanogène initiale.
(b) étant, en centimètres cubes décinormaux, la quantité de solution de sulfocyanogène théoriquement nécessaire pour saturer l'hydrocarbure employé.
(x) étant le nombre de centimètres cubes de solution de sulfocyanogène décinormale absorbés pendant le temps (t) compté en minutes.

Les solutions de sulfocyanogène utilisées pour ces essais avaient toujours la même concentration. Nous avions choisi, à cause des résultats constants et reproductibles que M. KRASSILCHIK a pu obtenir la concentration $\frac{N}{10}$.

La température de tous nos essais a été maintenue rigoureusement constante et nous avons choisi 21 °C, pour la facilité que nous avions dans notre cas particulier de maintenir cette température et aussi pour le voisinage de la température utilisée par M. KRASSILCHIK et qui était de 22° C.

En principe toutes nos déterminations ont été faites avec un excès de la solution de sulfocyanogène par rapport à la quantité d'hydrocarbure employée. Cet excès a été maintenu pour tous nos essais à 200 %.

I. - Essais avec des solutions de sulfocyanogène préparées au brome

Hydrocarbure	Temps	Constante x 10^3
a. Octène	120'	47,36
	180'	45,43
	240'	44,57
	300'	42,44
	1560'	42,53
		moyenne 44,46
a. Duodécène	60'	48,82
	180'	44,05
	360'	42,87
	480'	43,15
		moyenne 44,72
a. Hexadécène	60'	45,63
	180'	43,45
	240'	48,96
	480'	43,35
	720'	40,29
		moyenne 44,42
a. Tétradécène	120'	49,93
	180'	44,95
	300'	42,35
	360'	42,10
		moyenne 44,83
Styrolène	180'	47,61
	240'	47,03
	420'	46,00
	480'	45,55
	540'	44,05
	600'	43,32
		moyenne 45,59
Menthène	180'	46,53
	300'	45,60
	360'	44,02
	480'	43,15
		moyenne 44,82

Les résultats consignés ci-dessus sont en parfait accord avec ceux obtenus par M. KRASSILCHIK. Les solutions de sulfocya-

nogène, préparées avec une solution acétique de chlore, nous ont donné des résultats identiques. Nous donnons ci-après les chiffres obtenus pour les mêmes hydrocarbures et dans des conditions tout à fait semblables de température, concentration, excès de réactif.

II. - Essais avec des solutions de sulfocyanogène préparées au chlore

Hydrocarbure	Temps	Constante x 10^3
a. Octène	120'	47,20
	180'	45,70
	240'	44,00
	300'	43,50
	360'	43,00
		moyenne 44,68
a. Duodécène	60'	48,50
	180'	45,10
	360'	43,00
	480'	42,85
		moyenne 44,86
a. Hexadécène	180'	48,93
	240'	48,00
	480'	43,20
	540'	41,09
	720'	40,00
		moyenne 44,24
a. Heptène	180'	47,96
	240'	45,73
	300'	41,35
	360'	40,56
		moyenne 43,90
a. Tétradécène	120'	48,27
	300'	42,00
	360'	42,10
		moyenne 44,12

Hydrocarbure	Temps	Constante × 10^3
Styrolène	180'	47,95
	480'	45,05
	600'	43,00
		moyenne 45,33
Menthène	180'	47,10
	300'	46,00
	360'	43,50
	480'	42,00
		moyenne 44,65

DISCUSSION DES RÉSULTATS OBTENUS

Il résulte des chiffres obtenus, aussi bien dans le cas de solutions de sulfocyanogène préparées au brome que dans le cas de solutions préparées au chlore, que l'idée d'une réaction parasite pendant l'addition du sulfocyanogène à la double liaison ne peut pas être retenue. Si une telle réaction se faisait réellement, il y aurait eu des impuretés différentes, puisqu'il y a préparation différente, qui auraient donné une même réaction et surtout une même vitesse de réaction dans tous les cas. Cela semble très improbable. Aussi avons-nous cherché à expliquer cette constante d'une autre manière.

Pendant les essais entrepris par MM. HUGEL & KRASSILCHIK il était apparu que les b. oléfines n'avaient pas la même constante de vitesse de réaction que les a. oléfines, pour la fixation du radical sulfocyanogène sur la double liaison. Il semble donc que la position de la double liaison ait une influence sur cette constante.

Dans le cas d'hydrocarbures aromatiques comme le styrolène et l'allylbenzène, il apparaît encore une autre différence. Le styrolène donne la constante normale des a. oléfines tandis que l'allylbenzène ne donne qu'une constante dix fois plus petite. Ici, l'éloignement de la double liaison du noyau aromatique semble jouer un rôle de prépondérance certaine.

Ayant constaté ces faits expérimentaux, nous nous sommes demandés si la substitution de radicaux dans la molécule ne donnerait pas également des différences dans la vitesse d'absorption

du sulfocyanogène sur la double liaison. Nous avons préparé dans ce but les o, p, w - nitro-styrolènes ainsi que l'isobutylindène. (Nous ne voudrions pas manquer de remercier M. Hollier-Larousse pour l'aide précieuse qu'il a donné à ce travail en préparant ce dernier corps à notre intention).

Les nitro-styrolènes (1) ont donné les résultats suivants :

Hydrocarbure	Temps	Constante
o - nitro-styrolène	360'	aucune absorption de sulfocyanogène
	720'	»
	1440'	»
p - nitro-styrolène	420'	»
	1440'	»
w - nitro-styrolène	360'	»
	720'	»
	1088'	»
	1440'	»

Pour l'indène et l'isobutylindène les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous :

Hydrocarbure	Temps	Constante
Indène	30'	0,176
	60'	0,123
	120'	0,111
	240'	0,117
	480'	0,105
		moyenne 0,126
Isobutylindène	2'5	28,9
	5'	9,3
	10'	8,0
	20'	7,74

(1) voir préparations dans la deuxième partie du présent travail.

Il est donc certain que la substitution a une influence prépondérante sur l'addition de sulfocyanogène aux doubles liaisons. Dans le cas des nitro-styrolènes nous avons un cas d'empêchement à cette addition, dans celui de l'isobutylindène au contraire il y a exaltation de la vitesse d'addition à un point tel qu'on ne peut que difficilement suivre l'évolution de la saturation de la double liaison.

Ces résultats sont entièrement en accord avec les faits qui se présentent pour d'autres composés chimiques (acide maléique etc..) cités dans la partie théorique de ce travail et, si nous avons pu constater une constante de vitesse de réaction pour les a. oléfines, le styrolène, le menthène, constante qui est la même dans tous les cas, c'est grâce à la constitution des ces hydrocarbures qui s'apparentent assez facilement, si l'on envisage la double liaison et l'endroit où celle-ci se trouve dans la molécule. Aussitôt que des substitutions transforment l'aspect des molécules chimiques leurs réactivités particulières changent et l'on arrive soit à une exaltation de cette réactivité ou à une annulation complète. Des états intermédiaires sont certainement possibles et il ne s'agirait certainement que de multiplier les essais pour trouver tous les stades voulus.

Nous avons en somme touché là à un chapitre tout à fait général de la chimie : l'augmentation ou la diminution de réactivité, d'activité, de sensibilité d'un corps chimique, par substitution d'un ou de plusieurs radicaux ou groupes actifs (couleurs, médicaments, parfums) qui peuvent changer l'état d'une molécule en elle-même ou par rapport à des réactifs avec lesquels elle doit se combiner.

DEUXIÈME PARTIE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLYMÉRISATION DU STYROLÈNE

LA POLYMÉRISATION DU STYROLÈNE

A. — Partie théorique

Le styrolène, ou phényléthylène, est un hydrocarbure non saturé qui a la propriété de se polymériser, soit sous l'influence de la lumière, soit sous celle de la chaleur ou encore de catalyseurs. Le produit de polymérisation se présente sous forme d'une masse solide transparente, qui est donc un produit de poids moléculaire élevé.

Nos connaissances de la structure de ces corps à poids moléculaire élevé, ainsi que celles sur le mécanisme de la polymérisation, ont considérablement progressé au cours de ces dernières années.

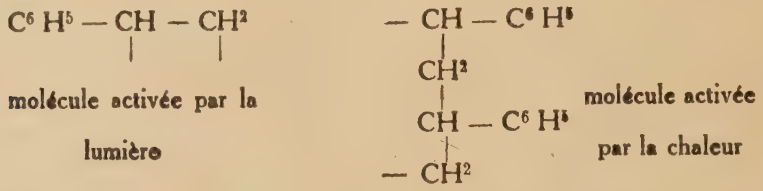
La formation de produits de polymérisation à poids moléculaire élevé est due à une réaction en chaîne dont les principales phases sont les suivantes : 1° — la réaction d'activation ;
2° — la croissance de la chaîne ;
3° — l'interruption de la chaîne.

Il y a tout d'abord formation de molécules actives de styrolène sous l'influence de la lumière, de la chaleur ou d'un catalyseur. Chacune de ces molécules activées est capable d'additionner une deuxième molécule de styrolène monomère.

L'activation de la molécule de styrolène par la chaleur est très vraisemblablement une réaction bimoléculaire, deux molécules de styrolène devant se rencontrer pour former le germe. Dans le cas de l'activation par la lumière la réaction est monomoléculaire. Elle se fait par absorption d'un quantum d'énergie lumineuse. L'activation, quel que soit d'ailleurs le mécanisme qui intervienne, nécessite une quantité d'énergie considérable qui est située vers 30 calories par molécule (1). C'est donc une réaction lente. On peut également en déduire que le germe, qui résulte de cette activation, consiste en une molécule hautement active, renfermant une quantité d'énergie considérable.

(1) G. V. SCHULZ & HUSEMANN déterminent la chaleur d'activation thermique du styrolène égale à 23.200 cal. Z. phys. Chem. B. 34 1936 p. 187.

On peut éventuellement exprimer ceci en assignant à ces germes une formule structurale avec des valences libres, ce qui serait une autre manière d'exprimer la grande réactivité de ces molécules.



Le germe croit donc par additions successives de molécules monomères.

Le propre de la réaction d'un radical avec une molécule complète est de donner naissance de nouveau à un radical, ce qui permet à la réaction de se poursuivre, c'est-à-dire à la molécule de croître jusqu'à ce qu'il soit mis fin à cette croissance pour une raison quelconque.

La chaleur d'activation de la croissance d'un germe est faible (5 calories par molécule seulement) (1) et l'on comprend qu'il s'agit là de vitesses de réactions considérables.

Une caractéristique principale de ces réactions de polymérisation est l'invariabilité du poids moléculaire du produit polymérisé pendant toute la durée de la réaction, c'est-à-dire que le temps n'intervient que sur la quantité de monomère qui se transforme en polymère et non sur le poids moléculaire lui-même. Ceci ressort très nettement des études de Staudinger et de ses collaborateurs (2). D'autres auteurs (3) prétendent que le degré de polymérisation n'est pas le même au début et à la fin de la polymérisation. D'autres encore sont d'accord sur ce point avec Staudinger (4).

Ces divergences de vues doivent surtout provenir des méthodes employées pour la séparation des polymères formés. En effet, on sait que les polymères obtenus sont des mélanges de produits à chaînes de longueurs plus ou moins grandes.

Les polymères ont dans le cas du styrolène des constitutions

(1) D'après les mêmes auteurs précités elle est de 5.700 cal. pour le styrolène.
(2) H. Staudinger et W. Frost. Uber die Polymerisation als Kettenraktion B 1935 p. 2351.
(3) Dostal et Jorde : Z. Phys. Chem. 1937. 179, A p. 23.
(4) voir G. V. SCHULZ et HUSEMANN loc. cit.

qui varient avec la température de réaction. Ils se distinguent non seulement par la longueur de la chaîne, mais encore par leur structure. La différence de structure est à ramener avec une grande vraisemblance à une ramification de la chaîne qui est due à une réaction secondaire. Toutefois, les produits préparés à température ambiante ont encore une chaîne sensiblement linéaire (1).

Il y a de multiples causes qui peuvent intervenir pour interrompre la croissance de ces molécules géantes. Tout d'abord c'est la température du milieu qui conditionne la grandeur des molécules que l'on peut obtenir. Il se peut également qu'il y ait intervention d'un facteur stérique qui vient limiter les vitesses de réaction. Enfin le radical peut se désactiver, soit par choc avec d'autres molécules, soit par la présence d'impuretés avec lesquelles il entre en réaction.

SCHULZ & HUSEMANN (1) ont montré qu'il y a un rapport constant entre les vitesses de la réaction d'interruption des chaînes et de la croissance des chaînes.

Ces auteurs expliquent ce phénomène en admettant que non seulement la croissance, mais aussi la rupture des chaînes est une réaction avec les molécules monomères, ou que la rupture des chaînes se fait avec une proportion constante de la quantité de monomère encore présente. Dans ce cas, l'hypothèse la plus simple consiste à supposer que ce sont les molécules actives qui interviennent en premier lieu.

STAUDINGER & STEINHOFER (2) proposent comme mécanisme de la rupture de la chaîne, la saturation de la valence libre au bout de la chaîne par migration d'un atome d'hydrogène d'une molécule croissante sur une autre. Il se forme à celle des molécules qui cède l'atome d'hydrogène une double liaison.

DOSTAL & MARK (3), par contre, admettent que la stabilisation de la chaîne se fait par migration d'un atome d'hydrogène le long de la chaîne d'un bout à l'autre. D'après cette hypothèse la rupture de la chaîne serait une réaction monomoléculaire. Cependant, le parallélisme des deux vitesses de réaction : croissance et rupture, signalé par G. V. SCHULZ & HUSEMANN, fait

---

(1) voir G. V. SCHULZ et HUSEMANN loc. cit.

(2) STAUDINGER et STEINHOFER Liebigs Ann. Chem. 517 (1935) p. 35.

(3) DOSTAL et MARK Z. phys. Chem. B. 29, 1935, p. 299.

admettre que la rupture est également bimoléculaire comme la croissance.

Un point qui acquiert une importance particulière dans les discussions de MARK & G. V. SCHULZ est l'existence ou la non-existence d'une période d'induction préalable au phénomène de polymérisation.

La période d'induction pourrait en outre s'expliquer en admettant que l'activation ne se perd pas au moment de la rupture de la chaîne, mais qu'elle est transmise à une molécule monomère qui devient à son tour le point de départ d'une nouvelle chaîne. D'après ce mécanisme une chaîne de réaction engendrerait une série de molécules polymérisées (voir FLORY) (1).

MARK & RAFF (2) pensent avoir démontré l'existence de cette période d'induction. G. V. SCHULZ & HUSEMANN ne la trouvent pas. Il est vraisemblable que l'une ou l'autre conclusion repose sur des déterminations erronnées des quantités de polymères formées. MARK & RAFF déterminent la quantité de polymères par ditillation, respectivement par l'indice de réfraction de la solution. La première méthode n'est pas très correcte, parce qu'il peut se former du polymère au cours de la distillation même. La deuxième n'est pas très précise surtout aux faibles concentrations en polymère. G. V. SCHULZ et ses collaborateurs précipitent les polymères par addition d'alcool méthylique. Cette détermination n'est pas quantitative à cause de la solubilité non négligeable de certains polymères de poids moléculaires plus faibles dans ce solvant.

Nous avons étudié la polymérisation du styrolène en choisissant comme méthode de mesure pour la polymérisation la viscosité du produit. Ce procédé a l'avantage de ne nécessiter que de faibles quantités de produits et de donner la possibilité de pouvoir poursuivre l'étude sur un même échantillon. Il est en outre très sensible, même aux faibles concentrations. Il a évidemment le désavantage de ne renseigner que très incomplètement sur le côté quatitatif. Mais il nous importait d'avoir des renseignements précis sur l'influence des différents facteurs de la polymérisation. Nous n'avons pas pu vérifier s'il y a ou s'il n'y a pas une période d'induction dans la polymérisation du styrolène parce que, pour des raisons indépendantes de notre volonté, nous n'avons pas pu mesurer les viscosités immédiatement au

(1) FLORY J. Amer. chem. Soc. 59 (1937) p. 241.
(2) MARK et RAFF Z. phys. Chem. B 31 1936 p. 275.

départ. A notre avis, cette période d'induction, que certains auteurs constatent tandis que d'autres ne la trouvent pas, n'existe pas en réalité. Dans certaines conditions de polymérisation lente on peut être induit en erreur par des changements insignifiants au départ, qui ne sont pas enregistrés par les méthodes de mesure employées et qui peuvent même éliminer certains produits solubles dans les solvants utilisés pour la précipitation du polystyrol (termes inférieurs).

Le styrolène pur, préparé à l'obscurité et en l'absence de toute trace d'oxygène, se polymérise très lentement. La viscosité a à peu près doublé en 120 jours. Exposé ensuite à la lumière, la polymérisation est incomparablement plus rapide, puisqu'après une soixantaine de jours (à température ambiante) la viscosité a pratiquement décuplé (voir tableau 1). Si l'on expose cependant du styrolène pur immédiatement à la lumière et à la température ordinaire, la vitesse de réaction est bien plus grande. Après 60 jours la viscosité est plus de 6 fois plus grande que dans le cas d'un styrolène gardé d'abord à l'obscurité et soumis ensuite à l'action de la lumière (voir tableau 2).

L'oxygène de l'air joue plutôt le rôle d'un retardataire de polymérisation. Au bout de trois mois, du styrolène, maintenu en présence d'air et à l'obscurité, a une viscosité nettement inférieure à celle d'un styrolène conservé à l'obscurité également, mais sans air. Si maintenant on le soumet encore deux mois à la lumière, sa viscosité a un peu plus que doublé et est le cinquième seulement de celle de l'échantillon traité dans les mêmes conditions, mais conservé à l'abri de l'oxygène de l'air (tableaux et graphiques 1 et 3).

La variation de la viscosité en fonction du temps, d'une part dans le cas de la polymérisation sans lumière, et d'autre part dans le cas de la polymérisation avec lumière, n'obéit pas à la même loi.

Polymérisé à l'obscurité, la viscosité du styrolène augmente suivant une droite. Polymérisé sous l'influence de la lumière du jour, c'est le logarithme de la viscosité qui est une fonction linéaire du temps.

Il est vraisemblable que cette observation se ramène à la différence des concentrations en styrolène polymère. Les solutions exposées à la lumière contiennent beaucoup plus de polymère que celles qui ont été obtenues à l'obscurité. Or, le très grand poids moléculaire du polymère fait que ces solutions n'obéissent plus à la loi de POISEUILLE à partir d'une certaine concen-

tration limite, qui n'est pas très élevée d'ailleurs. Ceci explique suffisamment bien la différence entre les deux courbes, et, est corroboré par la courbe expérimentale de la variation de la viscosité avec la concentration, pour des solutions de polystyrol dans du styrolène (courbe No 5).

Il reste ce fait remarquable que du styrolène conservé à l'abri de la lumière pendant un certain temps est plus réfractaire à l'influence de la lumière que du styrolène frais.

Nous croyons pouvoir expliquer ce phénomène par l'action des conditions de départ sur les premiers germes formés. Ces derniers garderaient une action sur la polymérisation après le changement des conditions opératoires. Ce point de vue se trouve confirmé par l'action de l'a. octène sur la polymérisation du styrolène.

Nous avons trouvé que les oléfines aliphathiques, en l'occurence l'a. octène, sont à même de catalyser la polymérisation du styrol, aussi bien en l'absence qu'en présence de lumière. Les produits de polymérisation obtenus à l'obscurité en présence d'a. octène sont du même genre que ceux obtenus en présence de lumière, parce que la loi d'augmentation de la viscosité en fonction du temps est la même, le logarithme de la viscosité est une fonction linéaire. Il s'agit donc de polymères de poids moléculaire élevé Cette polymérisation préalable à l'obscurité est ensuite catalysée vigoureusement par la lumière. Il y a donc là une différence très nette entre la polymérisation à l'obscurité du styrolène seul et celle du styrolène en présence d'a. oléfine.

L'accélération de la polymérisation du styrolène par la présence d'une a. oléfine peut être due à des influences différentes :

1° — sur la réaction primaire ;
2° — sur la croissance de la chaîne ;
3° — sur l'interruption des chaînes.

ZIEGLER et ses collaborateurs (1) ont étudié la catalyse par le sodium métallique et les alcoyles alcalins, de la polymérisation du butadiène, et ont trouvé que l'accélération de la polymérisation est due à une influence sur la croissance des chaînes, parce que la longueur des chaînes augmente.

On aurait le même effet causé par le ralentissement de la réaction de rupture de la croissance des chaînes.

Par contre, si c'est la réaction primaire qui est catalysée ceci aurait pour effet de raccourcir la longueur des chaînes.

(1) ZIEGLER Liebigs Ann. Chem. 511 (1934) 13 et 45.

C'est le cas dans la catalyse de la polymérisation du styrolène par le peroxyde de benzoyle étudié par G. V. SCHULZ et E. HUSEMANN (1). L'examen de nos courbes ne semble pas parler en faveur de cette dernière alternative, du moins pas exclusivement. Nous ne pensons pas non plus que l'a. oléfine puisse avoir une influence sur la réaction d'interruption des chaînes parce que le pouvoir additionnel des a. oléfines est le même que celui du styrolène, du moins pour les halogènes, et, sous d'autres rapports, l'activité chimique du styrolène est bien supérieure à celle des a. oléfines.

Nous expliquons la catalyse de la polymérisation du styrolène par les a. oléfines de la façon suivante : une molécule de styrolène et une molécule d'a. octène se condensent pour donner un styrolène substitué en alpha suivant la formule ci-dessous :

$$C^6H^5 - CH = CH_2 + CH^3(CH_2)_5 - CH = CH_2 \longrightarrow C^6H^5 - C(CH_2(CH_2)_5CH_3) = CH_2$$

On peut encore imaginer d'autres formules mais celle-ci nous semble être la plus vraisemblable.

On peut supposer que cette nouvelle molécule de styrolène substituée, possédant un atome de carbone tertiaire, lié d'un côté à un carbone primaire, a une facilité particulièrement grande pour la polymérisation et que la croissance de la chaîne est facilitée. Des déterminations de poids moléculaire du polymère et de la quantité d'a. oléfine entrée dans le polymère, donneraient des renseignements exacts sur le mécanisme de cette catalyse.

Cette observation, relative à la catalyse de la polymérisation du styrolène par les oléfines, pose la question de la faculté de la polymérisation du styrolène en relation avec sa structure. Le styrolène peut être considéré comme une a. oléfine et nous avons vu dans la première partie de ce travail que, sous certains rapports, le styrolène se comporte comme les a. oléfines. La constante de vitesse de réaction de l'addition du sulfocyanogène à la double liaison du styrolène est rigoureusement la même

(1) G. V. SCHULZ et HUSEMANN Z. phys. Chem. B. 39 (1938) p. 246.

pour le styrolène et les a. oléfines. Mais la faculté de polymérisation du styrolène le fait classer nettement à part. Ce fait tendrait d'ailleurs à démontrer que l'addition de brome ou d'halogène et l'addition de carbures non saturés (polymérisation) se font d'après deux mécanismes entièrement différents.

Ce qui caractérise le styrolène est la présence du noyau benzénique au voisinage de la double liaison. C'est là qu'il faut rechercher la cause de cette facilité de polymérisation. Nous avions pensé alors qu'une des doubles liaisons du noyau benzénique peut constituer avec la double liaison éthylénique du styrolène un système de doubles liaisons conjuguées, auquel on pourrait ramener en dernier lieu cette faculté de polymérisation. Nous voyons la preuve à l'appui de cette façon de voir dans le fait qu'en introduisant des groupements électronégatifs dans le noyau benzénique, en particulier en ortho de la liaison éthylénique, cette faculté de polymérisation est supprimée. L'ortho nitro styrolène ne se polymérise plus.

B — Préparation du Styrolène

Les méthodes qui peuvent conduire à l'obtention de cet hydrocarbure non saturé sont nombreuses. Parmi toutes les méthodes préconisées on peut faire une classification en deux groupes principaux : les méthodes de laboratoire et les méthodes industrielles. Il faut en effet faire remarquer ici que le styrolène est entré depuis peu de temps dans le domaine industriel où il est utilisé pour la fabrication de résines synthétiques de polymérisation, aux propriétés électriques extrêmement intéressantes.

Les procédés de préparation de laboratoire sont très divers et nous allons indiquer toute une série de réactions proposées :

1° — la décarboxylation de l'acide cinnamique est une des plus vieilles réactions qu'on trouve dans la documentation. C'est un mode de préparation simple et facile, qui permet d'obtenir cet hydrocarbure avec un rendement acceptable et sous forme pure. La réaction se fait d'après le schéma suivant :

$$C^6H^5 - CH = CH - COOH \longrightarrow CO^2 + C^6H^5 - CH = CH^2$$

On chauffe en principe l'acide cinnamique dans un ballon surmonté d'une colonne à fractionn r, jusqu'à ce que le styrolène cesse de distiller et en évitant d'entraîner l'acide non transformé par une température trop élevée. Le produit brut obtenu

est entraîné à la vapeur d'eau, ou purifié par lavage à l'eau, puis rectifié sous vide. Cette méthode de préparation est décrite avec beaucoup de détails dans le recueil de préparations organiques « Organic Syntheses » (1).

Nous avons utilisé cette préparation pour notre étude parce qu'elle nous permettait de n'obtenir que le produit cherché, sans formation de composé intermédiaire. Cette dernière particularité a également rendu possible la préparation en atmosphère inerte, sans que le styrolène formé et recueilli n'entre, à aucun moment, en contact avec l'air. La préparation a été faite également à l'abri de la lumière.

2° — L'acide cinnamique peut encore servir de matière première pour la préparation du styrolène en employant une autre méthode que la décarboxylation. L'acide bromhydrique donne l'acide dibromocinnamique :

$$C^6H^5 - CH^2Br\ CH^2Br\ COOH$$

qui, traité par la soude, donne le styrolène d'après la formule : (2)

$$C^6H^5\ CH^2Br\ CH^2Br\ COOH \xrightarrow{CO^3Na^2} C^6H^5 - CH{=}CH^2 + 2HBr + CO^2$$

La méthode est chère puisque l'acide cinnamique et l'acide bromhydrique sont chers tous les deux.

3° — D. et P. GAUTHIER (3) préconisent l'élimination d'eau chez un carbinol approprié, en le distillant sur un bisulfate alcalin :

$$C^6H^5 - CH^2 - CH^2\ OH \longrightarrow H^2O + C^6H^5 - CH{=}CH^2$$

$$C^6H^5 - CH\ OH - CH^3 \longrightarrow H^2O + C^6H^5 - CH{=}CH^2$$

En remplaçant le bisulfate alcalin par de la potasse, Sabetay (4) arrive à obtenir des rendements théoriques. On peut également utiliser comme déshydratant de l'acide sulfurique, le pentoxyde de phosphore, la porosite, et avec des résultats comparables. La

(1) Organic Syntheses 1928 pages 84-86.
(2) A 195 p 131 et Vanino 1921 tome 2 page 218.
(3) D. et P. Gauthier Bull. Soc. Chim. France Avril 1933.
(4) Sabetay Bull. Soc. Chim. France Avril 1933.

chose principale à respecter c'est la nature du carbinol qui doit être de la forme :

$$Ar - CH\ OH - CH \begin{matrix} -R_1 \\ -R_2 \end{matrix}$$

Cette méthode ne donne pas uniquement le styrolène mais elle permet d'obtenir toute la gamme des styrolènes substitués.

Il existe beaucoup d'autres méthodes que nous ne ferons que mentionner, tel que l'hydrogénation de cétones, le dédoublement d'aldéhydes complexes, la décomposition d'éthers, d'amines etc...

Les méthodes industrielles prennent comme matière première l'éthylbenzène, qui est obtenu facilement, et avec de bons rendements, par l'action de l'éthylène sur le benzène, en présence de chlorure d'aluminium. L'éthylène n'a pas besoin d'être pur, et on emploie pour cette préparation une fraction enrichie par distillation du gaz de fours à coke.

L'éthylène peut subir divers traitements pour conduire au styrolène :

a) déhydrogénation pure et simple, en faisant passer le produit à des températures entre 600 et 700° sur des catalyseurs composés par exemple d'oxydes métalliques. La réaction a lieu d'après le schéma suivant :

$$C^6H^5 - CH_2 - CH_3 \rightleftharpoons H^2 + C^6H^5 - CH = CH_2 \quad (1$$

On trouve dans la littérature beaucoup de textes et de brevets concernant cette réaction. Ils préconisent diverses améliorations, et, en particulier, le travail en atmosphère inerte et sous vide, dans le but de diminuer le plus possible la concentration en hydrogène, afin d'éviter la réaction inverse. Beaucoup de catalyseurs sont également indiqués avec leurs avantages et désavantages respectifs.

b) dans un autre mode opératoire, l'éthylbenzène est chloré dans le but de fabriquer l'a. chloréthylbenzène. Ce dernier, s'il est traité par des bases organiques, ou même par certains sels

(1) Y. S. Zalkind et G. L. Boulavsky Chem. Abs. 1936, 30, 1368.

minéraux, perd une molécule d'acide chlorhydrique en donnant ainsi du styrolène :

$$C^6H^5 - CH_2Cl - CH_3 \longrightarrow HCl + C^6H^5 - CH = CH_2 \quad (1)$$

c) — une troisième méthode consiste à préparer d'abord le b. chloréthylbenzène. Celui-ci est saponifié pour fournir l'alcool phényl-éthylique. L'alcool donne par déshydratation le styrolène :

$$C^6H^5 - CH_2 - CH_3 + Cl^2 \longrightarrow C^6H^5 - CH^2 - CH_2Cl + HCl$$
$$C^6H^5 - CH_2 - CH_2Cl \longrightarrow C^6H^5 - CH_2 - CH_2OH + HCl$$
$$C^6H^5 - CH_2 - CH_2OH \longrightarrow C^6H^5 - CH = CH_2 + H^2O$$

L'a. chloréthylbenzène donne une réaction analogue en fournissant comme corps intermédiaire le méthyl-phényl carbinol :

$$C^6H^5 - CH_2 - CH_3 + Cl_2 \longrightarrow C^6H^5 - CHCl - CH_3 + HCl$$
$$C^6H^5 - CHCl - CH_3 \longrightarrow C^6H^5 - CHOH - CH_3 + HCl$$
$$C^6H^5 - CHOH - CH_3 \longrightarrow C^6H^5 - CH = CH_2 + H^2O$$

La chloruration de l'éthylbenzène donne d'ailleurs un mélange du dérivé chloré a. et du dérivé chloré b.

On peut encore arriver à l'alcool phényléthylique en faisant réagir l'oxyde d'éthylène sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium. Cette dernière réaction prend surtout de l'importance depuis qu'on fabrique l'oxyde d'éthylène par oxydation directe de l'oléfine en présence de catalyseurs.

C — Partie expérimentale

Notre étude ayant pour but principal de voir l'influence de la lumière et de l'oxygène sur la polymérisation du styrolène, il était particulièrement intéressant de préparer ce corps à l'état pur et sans qu'il ait, à aucun moment, été en contact avec des deux agents de polymérisation.

Dans cet ordre d'idées nous avons choisi la distillation pyro-

(1) Chem. Abs. 1932, 26, 4069.
1932, 26, 5580.
1932, 26, 5579.

génée de l'acide cinnamique. Cette réaction fournit, comme nous l'avons déjà vu, un styrolène pur sans produits intermédiaires. Ceci permet en outre de travailler dans un appareil fermé, dans lequel on peut faire le vide, ou opérer en atmosphère inerte.

Nous avons fait construire un tel appareil entièrement en verre Pyrex et avec joints en verre également en Pyrex. Le tout était relié à une trompe à vide de Cardoso par soudure au chalumeau.

Le choix de la trompe avait également son importance, puisqu'elle devait pouvoir donner un vide poussé sans être fragile (pompes chauffées) et sans contenir de liquide susceptible d'influencer les résultats (huile).

L'appareil de préparation du styrolène (fig. 1) se composait d'un ballon B, d'une capacité de deux litres, servant à contenir l'acide cinnamique à soumettre à la distillation pyrogénée. Le récepteur R était utilisé pour recevoir le produit brut mélangé à de l'eau. Ce récepteur pouvait être mis en communication avec un récepteur identique R' contenant du chlorure de calcium solide. Le produit lavé et séché était ensuite introduit dans le ballon à distillation D surmonté d'une colonne Widmer C.

Les têtes de la rectification ont été recueillies dans le récepteur d_1 ayant un robinet à trois voies r. Le produit pur était reçu **en** d_2, d'où il était ensuite réparti par distillation sous vide et condensation dans les viscosimètres.

Le manomètre à mercure M permettait de contrôler le vide de l'appareil et en N se trouvait une alimentation en azote pur (séché et débarrassé d'oxygène), permettant de remplir l'appareil, évacué auparavant.

Préparation du Styrolène à l'abri de la lumière et de l'air

Au moment du départ de la préparation, le ballon B était chargé en acide cinnamique et le montage de l'appareil était conforme à la figure (1), les traits verticaux coupant les tubulures indiquant l'emplacement des joints coniques non figurés. Tous les robinets faisant la communication avec les viscosimètres étaient fermés pendant la marche, pour éviter toute contamination.

Nous avons commencé à faire le vide avec la trompe de Cardoso, puis nous avons laissé rentrer de l'azote pur. En répétant plusieurs fois ces opérations nous étions certains d'être en atmos-

phère absolument inerte. A ce moment nous commencions à chauffer le ballon B, tout en laissant passer de l'azote de N vers la trompe, pour éviter toute rentrée accidentelle d'air.

Le produit brut était recueilli dans le ballon R refroidi à la glace. Aussitôt que la distillation était terminée on fermait les robinets r_1 et r_2, et le ballon R était enlevé de l'ensemble de l'appareillage.

La purification et le séchage du produit brut ont été faits dans le système des ballons R R' (fig. 2). Pour commencer nous faisions un lavage à l'eau distillée dégazée et, finalement, le produit lavé et décanté était mis sur du chlorure de calcium pur pour le séchage.

Les opérations de transvasement d'un ballon dans l'autre se sont toujours faites sous vide et en atmosphère inerte, en décalant les ballons de 180° (fig. 3) l'un par rapport à l'autre.

Le produit brut lavé et séché a été ensuite, toujours avec la même technique, introduit dans le ballon D du système de rectification. Les têtes de la rectification ont été séparées en d_1 et le produit pur a été recueilli en d_2. De là le styrolène pur a été coulé, en appliquant le même procédé que ci-dessus, dans les tubes viscosimétriques, après séparation du système de rectification et de préparation.

Toutes ces manipulations ont été faites en lumière rouge et les tubes ne devant pas être à la lumière du jour ont été entourés de papier noir.

Pour faire fonctionner les tubes viscosimétriques on faisait d'abord le vide, puis on ouvrait le robinet de gauche pour aspirer le produit dans la boule. Quand le liquide était arrivé au-dessus de la marque on ouvrait le robinet de droite, pour équilibrer les pressions et laisser recouler le styrolène vers le bas.

Les différents tubes viscosimétriques, au nombre de quatre, contenaient le styrolène pur dans les conditions suivantes : le tube V' contenait du styrolène pur sans addition et à l'abri de la lumière. Le tube V'' contenait la même chose mais il était exposé à la lumière du jour. Le troisième tube, V''', contenait du styrolène pur en présence d'air et sans lumière, tout au moins au début de l'essai. Le dernier tube viscosimétrique, V'''', contenait un mélange de styrol et d'a. octène, en absence de lumière, et à raison de 1 % d'oléfine environ. Tous les tubes étaient à température ambiante.

Ce dernier essai nous l'avons mis en route pour vérifier une

observation que nous avons faite d'une manière qualitative. En effet, du styrolène pur et du styrolène pur additionné de 1 — 2 gouttes d'a. octène ne se polymérisent pas avec la même vitesse, ou, plus exactement, montrent une viscosité très différente après un certain temps. L'essai qualitatif nous a été suggéré par l'hypothèse, généralement admise aujourd'hui, que la polymérisation a lieu par accouplement des molécules monomères, qui forment ainsi un germe pour la continuation de la polymérisation. Ce germe semble être d'une constitution variable suivant les conditions de la polymérisation, comme nous l'avons déjà indiqué plus haut. Il peut donc accélérer dans certains cas la vitesse de la polymérisation par sa nature même, ou par les réactions secondaires qu'il peut faire intervenir. Nous pensons dans ce dernier cas à l'action de certains corps tel que le para-divinylbenzène, qui produisent une interpolymérisation de plusieurs chaînes, en formant un réseau de poids moléculaire très élevé et qui doit surtout croître très vite grâce aux grandes molécules qui sont mises en jeu (1). Cette propriété est d'ailleurs mise à profit actuellement pour la fabrication des résines synthétiques de polymérisation, où l'on polymérise ensemble des corps tels que le styrolène et le chlorure de vinyle, le chlorure de vinyle et l'acétate de vinyle etc... On obtient dans ce cas une modification des propriétés que ne donnerait pas un mélange pur et simple des polymères préparés séparément.

Résultats des mesures de viscosité

Les mesures ont été faites à des intervalles plus ou moins réguliers. La température des mesures a été invariablement de 25° C. Les viscosités mesurées sont des viscosités spécifiques, puisque nous n'avions aucun moyen de suivre la densité du produit en polymérisation. Les constantes des tubes ont été déterminées avant leur soudure à l'appareillage.

---

(1) Staudinger : Die Hochmolekularen Organischen Verbindungen page 16 et B. 1934 p. 1164.

Fig. 1

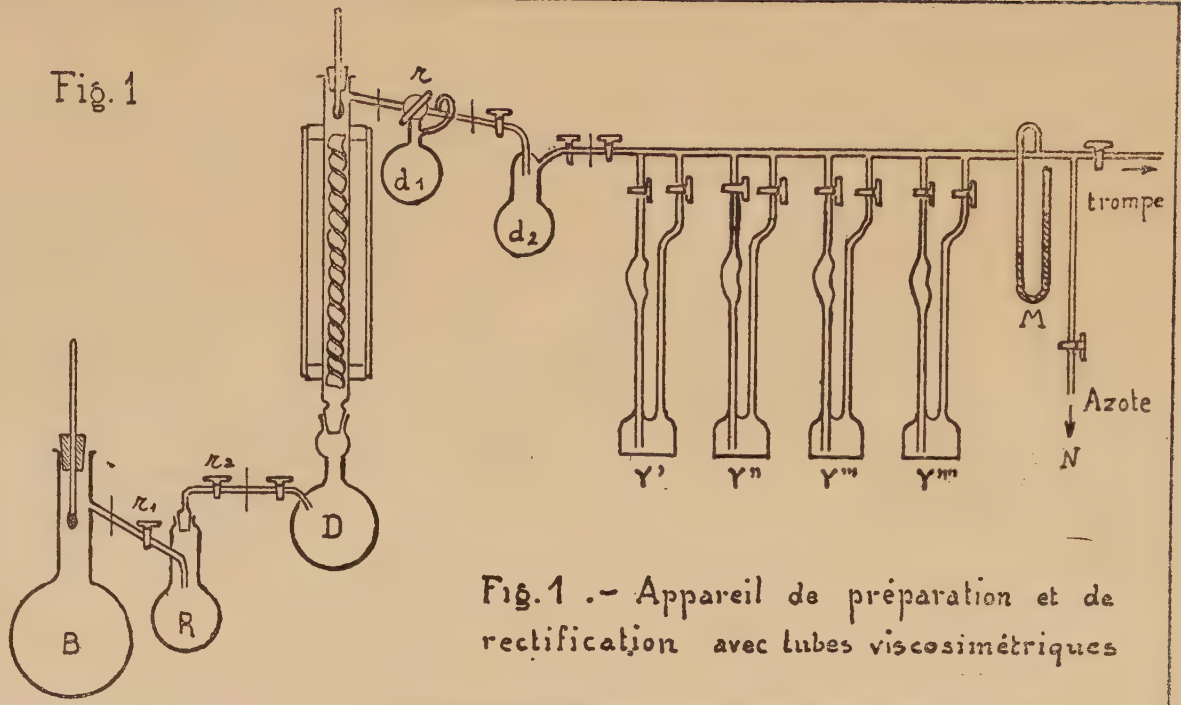


Fig. 1 .- Appareil de préparation et de rectification avec tubes viscosimétriques

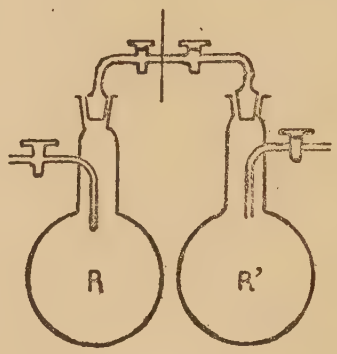
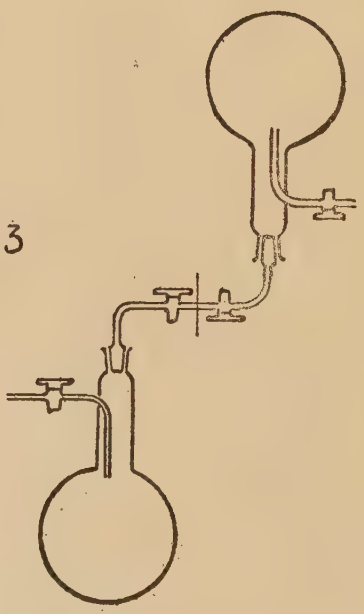


Fig. 2

Fig. 3



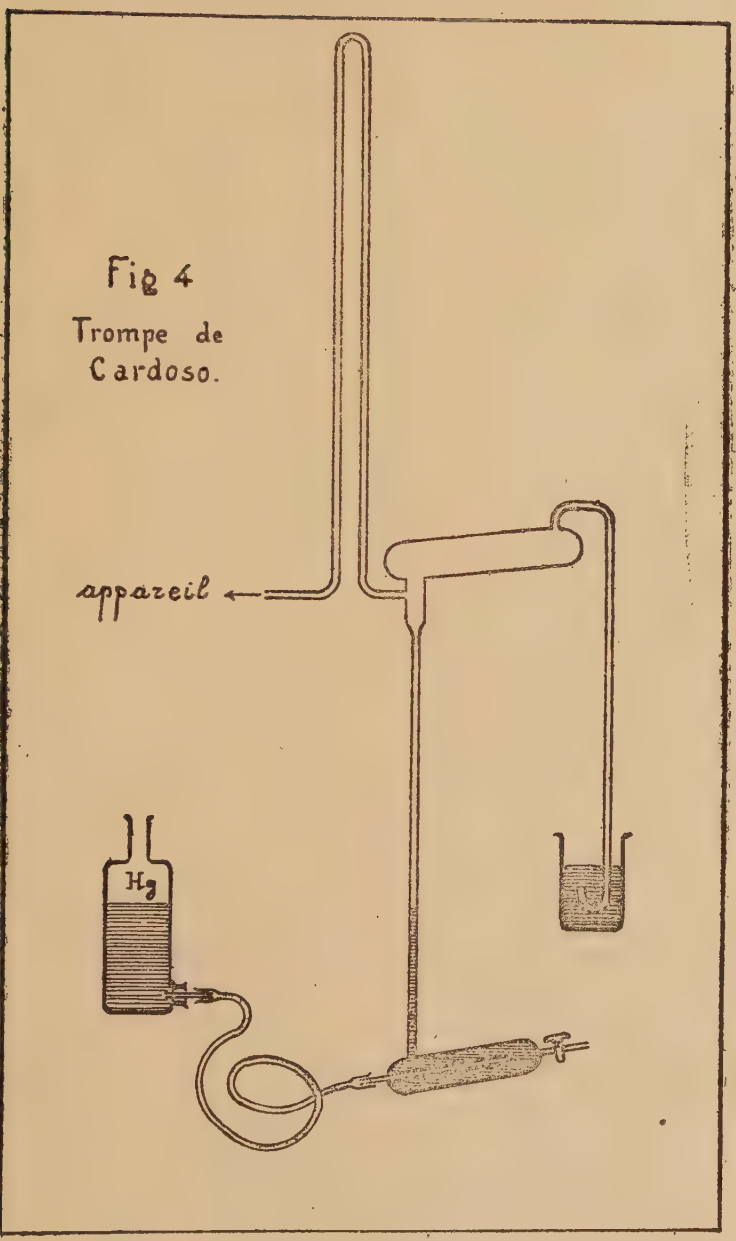
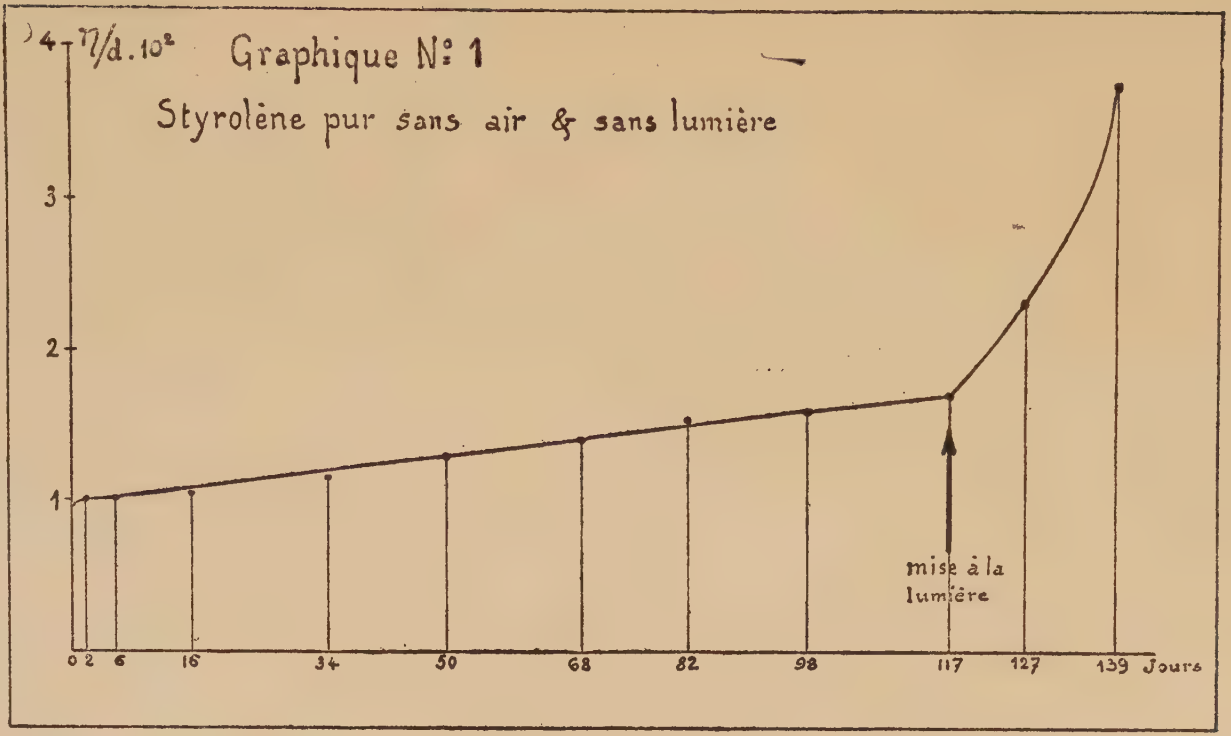


Fig 4
Trompe de
Cardoso.
appareil
Hg

Styrolène pur (voir graphique No 1) 25° C
sans air et sans lumière K = 0,000 753

Nombre de jours	Temps d'écoulement en secondes	Viscosité spécifique $n/d \cdot 10^2$	Logarithme
0	13	0,9789	
2	13,5	1,0165	
6	13,6	1.0240	
16	14	1,0542	
34	15,5	1,1671	
50	17,4	1,3102	
68	18,8	1,4156	
82	20,6	1,5511	
98	21,5	1,6189	
117	22,7	1,7093	
	le tube est mis à la lumière après 117 jours		
10	31	2,3343	
22	50,2	3,7800	
57	211,4	15,9184	

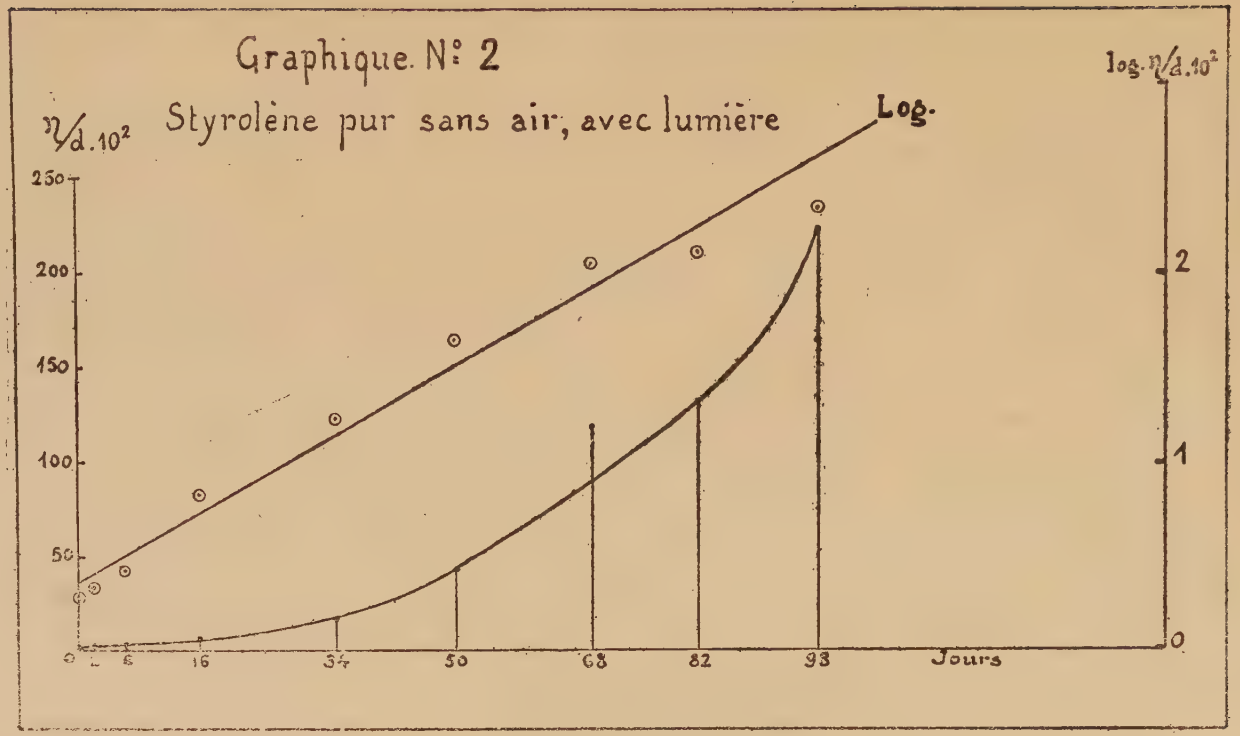
Remarque : pour des raisons indépendantes de notre volonté les mesures de viscosité n'ont pu être faites dès le premier jour du remplissage des tubes viscosimétriques. Le jour zéro indiqué dans ce tableau, ainsi que dans les suivants, n'est donc en réalité que le début des mesures sans être le premier jour.


Graphique N° 1
Styrolène pur sans air & sans lumière
η/d.10²
4
3
2
1
0 2 6 16 34 50 68 82 98 117 127 139 Jours
mise à la lumière

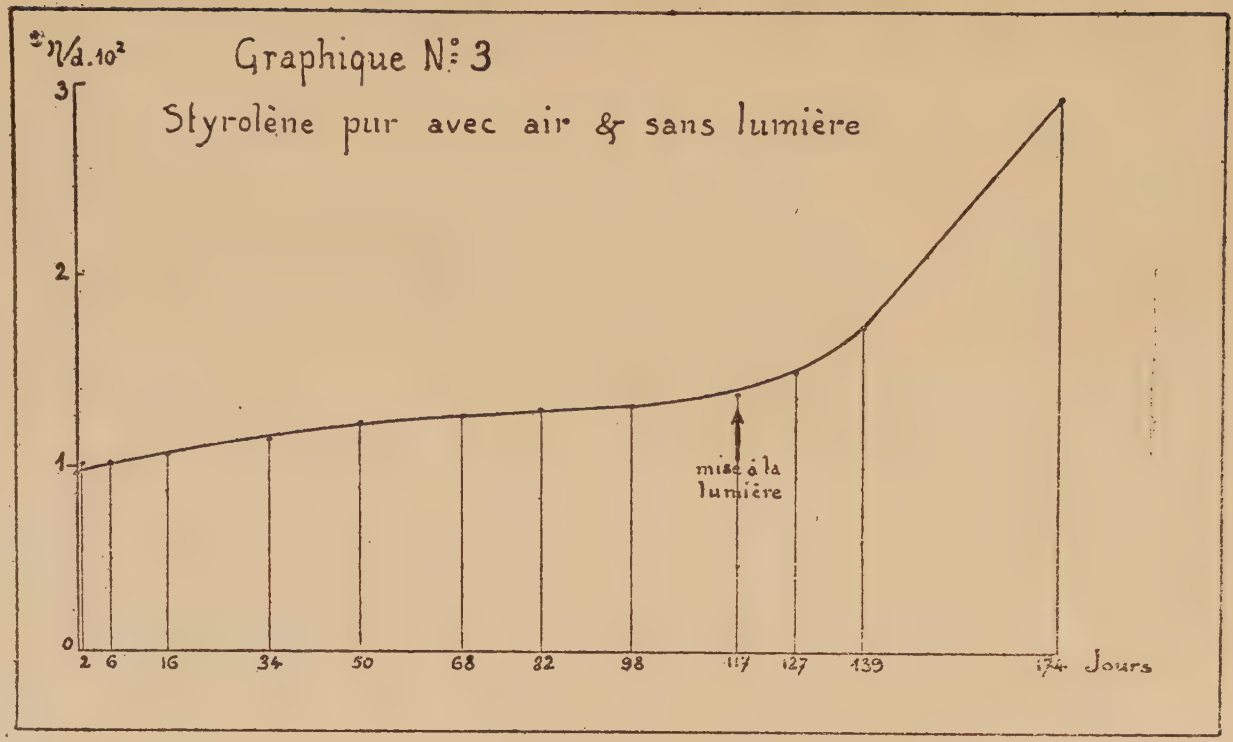
25° C

Styrolène pur (voir graphique No 2)
sans air, avec lumière $K = 0{,}000\ 253$

Nombre de jours	Temps d'écoulement en secondes	Viscosité spécifique $n/d \cdot 10^2$	Logarithme
0	75,8	1,9177	0,282
2	84,2	2,1302	0,328
6	107	2,7071	0,432
16	275	6,9575	0,842
34	697,4	17,6442	1,246
50	1771	44,8063	1,651
68	4709	119,1377	2,075
82	5530	139,9090	2,145
98	8932	225,9796	2,353


Graphique. N° 2
Styrolène pur sans air, avec lumière
η/d.10²
Log.
log. η/d.10²
250
200
150
100
50
0
2
1
0
1
6
16
34
50
68
82
93
Jours

Styrolène pur (voir graphique No 3) avec air, sans lumière $K = 0{,}000\ 372$ 25° C			
Nombre de jours	Temps d'écoulement en secondes	Viscosité spécifique $n/d \cdot 10^2$	Logarithme
0	25,6	0,9523	
2	27	1,0044	
6	27	1,0044	
16	28,6	1,0639	
34	30,4	1,1308	
50	32,8	1,2201	
68	33,6	1,2499	
82	34,6	1,2871	
98	35,5	1,3206	
117	36,8	1,3689	
↓	Mise à la lumière		
10	40,4	1,5028	
22	46,6	1,7335	
57	79	2,9388	


Graphique N° 3
Styrolène pur avec air & sans lumière
Vd.10²
3
2
1
0
2
6
16
34
50
68
82
98
117
127
139
174
Jours
mise à la lumière

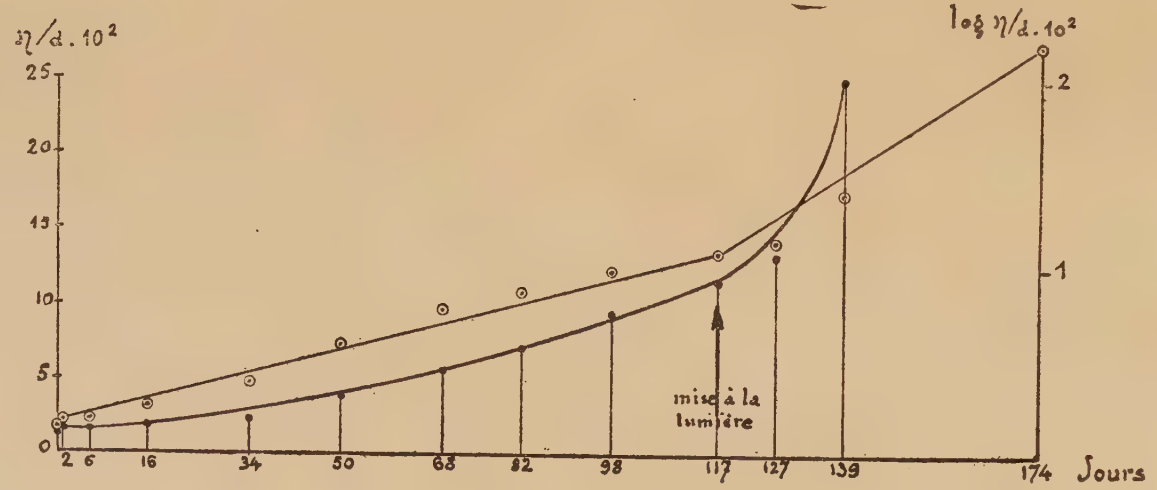
Styrolène pur (voir graphique No 4) 25° C

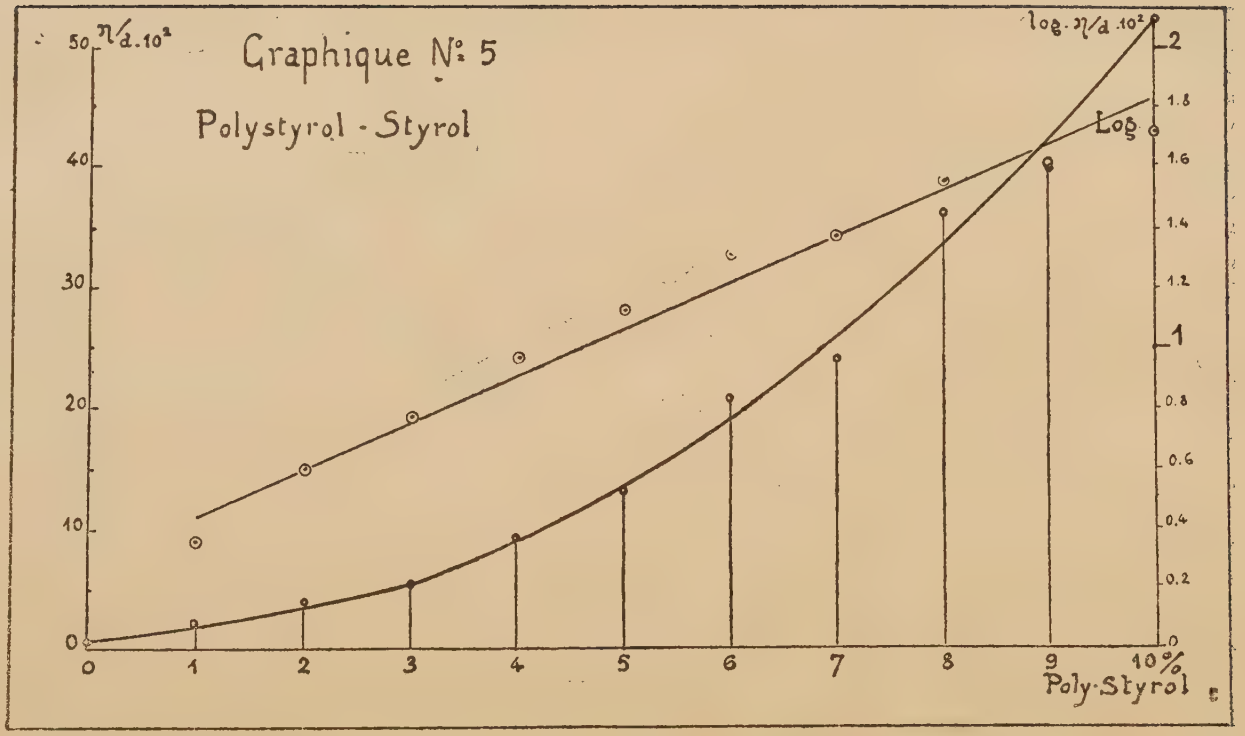
avec 1 % a. Octène et sans lumière K = 0,000 267

Nombre de jours	Temps d'écoulement en secondes	Viscosité spécifique $n/d \cdot 10^2$	Logarithme
0	53,3	1,4231	0,153
2	57	1,5219	0,182
6	57	1,5219	0,182
16	67	1,7889	0,252
34	90	2,4030	0,380
50	148,5	3,9649	0,598
68	216	5,7672	0,761
82	274	7,3158	0,864
98	355	9,4785	0,976
117	444	11,8548	1,074
↓	Mise à la lumière		
10	503	13,4301	1,128
22	940	25,0980	1,399
57	5765	153,9255	2,187

Graphique N° 4

Styrolène pur avec 1% d'Octène & sans lumière.




Graphique N° 5
Polystyrol - Styrol
η/d.10²
log. η/d .10²
Log
50
40
30
20
10
0
2
1.8
1.6
1.4
1.2
1
0.8
0.6
0.4
0.2
0
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10%
Poly·Styrol

Polymérisation et constitution chimique

La faculté de polymérisation d'un corps semble être bien en étroite relation avec sa structure moléculaire. Comme nous l'avons vu, le styrolène est capable de se polymériser à température ordinaire sans aucune intervention d'un catalyseur.

L'éthylène ne se polymérise pas dans les conditions normales de température et de pression. Le styrolène, ou phényl-éthylène, par contre forme des dimères, trimères, et jusqu'aux poids moléculaires les plus grands connus. Le radical phénylique semble jouer là un rôle prépondérant. En effet, il y a d'autres exemples où ce radical influe sur la faculté de polymérisation ; nous citerons le cas du 1,3 Butadiène indiqué par Burk (1). Comme on voit d'après le tableau suivant, la faculté et la vitesse de polymérisation dépendent de la position et du nombre de substituants :

Effet de la substitution phénylique sur la polymérisation du 1, 3 Butadiène.

Position du substituant	Remarques
$C\equiv C(C_6H_5)-C\equiv C$	se polymérise 80 fois plus vite que l'isoprène
C_6H_5 CH_3	se polymérise rapidement
C_6H_5 C_6H_5	se polymérise rapidement
C_6H_5 C_6H_5	ne peut être préparé sous forme monomère
C_6H_5 C_6H_5	stable jusqu'à 150°
C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5	se polymérise seulement avec catalyseurs puissants
$(C_6H_5)_2$ $(C_6H_5)_2$	n'a pas encore été polymérisé.

La nature et la position des doubles liaisons ont également leur influence sur la polymérisation. Les doubles liaisons conjuguées semblent être particulièrement favorables à la formation de polymères. S'il y a cependant une substitution sur une ou plusieurs doubles liaisons, la vitesse de polymérisation est changée et peut être augmentée, diminuée ou supprimée com-

(1) Burk, Ind. Eng. Chem. Sept. 1938 p. 1054.

plètement, suivant la nature, la position et l'importance du substituant.

Il est intéressant de citer ici le travail de ARENDS (1) qui admet l'existence de systèmes de doubles liaisons conjuguées pour expliquer l'absorption des radiations de grande longueur d'onde par des hydrocarbures tels que le styrol. La fixation d'un radical méthyle en a. sur la double liaison déplace l'absorption des radiations vers les faibles longueurs d'onde (ultraviolet).

Le styrolène peut être également considéré comme un hydrocarbure à liaison conjuguée. Si l'on substitue un groupe nitro en para et w, les corps obtenus se polymérisent toujours. Les ortho et méta nitro styrolènes par contre ne se polymérisent pas. Dans ces derniers cas on peut supposer que l'influence du groupe nitro est beaucoup plus marquée par sa proximité de la chaîne latérale et sa présence sur le noyau. Nous avons vu dans la première partie que même le para nitro styrolène n'additionnait plus de rhodane.

Influence de la double liaison et des substitutions sur la double liaison

Corps	Remarques
$C^6H^5 - CH=CH_2$	se polymérise à froid
$C_6H^5 - CH=CH\ NO_2$ (w)	se polymérise et forme isomères
$C^6H^4\ NO_2\text{-}CH=CH_2$ (ortho)(méta)	ne se polymérisent pas
$C^6H^4\ NO_2\text{-}CH=CH_2$ (para)	se polymérise à la lumière
$CH_2 =CH - CH = CH_2$	totalement polymérisé en 10 jours à 150°
$CH_3 - CH =CH - CH=CH-CH_3$	68% de polymérisé en 15 jours à 150°
$CH_3 - CH = C = CH - CH_3$	totalement polymérisé en 5 jours a 150°
$CH_2 = CH_2$	stable à 150°
$CH_2 = CH\ Cl$	polymérisation rapide
$CH_2 = C\ Cl_2$	polymérisation rapide
$CH\ Cl = C\ Cl_2$	polymérisation lente

(1) Uber Lichtabsorption und Komplexbildung bei ungesâttigten Verbindungen B 64, II p. 1936.

Préparation des Nitro-Styrolènes

a) *Ortho et para nitro-styrolènes* : Pour la préparation de ces composés nous avons utilisé les indications de MULLER et DREWSEN (1). Le principe de la préparation repose sur les réactions suivantes :

1) préparation d'un mélange d'acides ortho et para nitro-cinnamiques, par action de l'acide nitrique de densité 1,48 sur l'acide cinnamique (500 gr. NO^3 H + 100 gr acide cinnamique à 0° C.) Le mélange de ces acides est lavé à l'eau glacée sur une essoreuse jusqu'à neutralité. On sèche à l'air sur papier filtre.

2) la séparation des acides nitrés se fait par éthérification avec l'alcool à 96 %, en présence du catalyseur acide chlorhydrique gazeux, qui barbote dans le mélange. Tout produit solide entre en solution par ce traitement (on utilise 4 à 5 fois le poids des acides nitro-cinnamiques en alcool). En refroidissant, l'éther de l'acide para nitro-cinnamique cristallise. Le composé ortho reste en solution. Pour le faire cristalliser à son tour on évapore une partie de l'alcool. Les deux éthers sont essorés et lavés rapidement à l'alcool.

3) chacun des éthers est ensuite traité séparément en tube scellé à 105° avec de l'acide bromhydrique, saturant à 0° de l'acide acétique cristallisable (10 gr d'éther + 100 gr d'acide acétique saturé de H Br) (2). Tout entre en solution à chaud. On ouvre le tube pour éviter une réaction de l'excès d'acide bromhydrique sur le composé formé. A froid il y a cristallisation. Le dérivé bromé est traité par du carbonate de soude à chaud et le nitro-styrolène correspondant est extrait par de l'éther de pétrole (80° — 125°). Le dérivé ortho peut aussi être entraîné à la vapeur. Ce dernier est liquide à la température ambiante. Le para-nitro-styrolène est solide.

b) w — *nitrostyrolène* : pour ce composé nous avons suivi la méthode de ERDMANN (3). On recouvre 20 gr d'acide cinnamique par 100 cc de nitrite de soude à 10 % et on entraîne à la vapeur. Il se forme du NO et l' w — nitrostyrol distille sous forme d'une huile qui cristallise. La réaction se fait d'après le schéma suivant :

$$3\ C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COOH + 3NO^2Na \longrightarrow 2\ C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}COONa + C^6H^5\text{-}CH{=}CH\text{-}NO^2 + 2\ NO + CO^3H\ Na + H^2O$$

(1) Muller et Drewsen A. 123 p. 126 et 150.
(2) Einhorn B. 16, 2208.
(3) Erdmann B. 24, 1881 p. 2773.

Le rendement est seulement de 15 %, mais, comme la réaction ne dure que 30 minutes, on peut en préparer des quantités convenables sans trop de perte de temps.

Nous remercions ici M. DUPAS du concours qu'il a donné à notre travail par la préparation de ce composé.

CONCLUSION

aux essais de polymérisation du styrolène

a) Les quatre graphiques montrent très nettement que la lumière est un accélérateur de la polymérisation. En effet, chaque fois que le styrolène se trouve en présence de lumière, sa vitesse de polymérisation augmente très sensiblement, dans des proportions qui sont fonction de l'état initial. Ceci ressort bien des graphiques qui montrent que le produit à polymériser, qui est initialement à l'abri de la lumière et de l'air, monte plus rapidement en viscosité, en présence de lumière, que celui qui se trouve dès le début en présence d'air (graphiques 1 et 3). Par contre, cette augmentation de vitesse de polymérisation est encore bien plus grande, quand le styrolène est mis en présence de lumière dès le début de la polymérisation (graphique 2). L'action de la lumière, sur le mélange contenant 1 % d'a. octène, est semblable à celle sur le produit pur, mis directement en présence des radiations.

b) L'oxygène est un retardateur de polymérisation qui fonctionne d'une façon un peu spéciale. En effet, les graphiques 1 et 3 montrent que la polymérisation progresse sensiblement de la même façon, aussi bien pour le styrolène sans air que pour le styrolène en présence d'air et ceci jusqu'au moment de la mise à la lumière. Après ce moment, le styrolène, qui est en contact avec l'air, augmente beaucoup plus lentement en viscosité. Or, comme STAUDINGER l'a montré, le poids moléculaire étant fixé par les conditions de la polymérisation, et dépendant principalement de la température ou de la vitesse de polymérisation, il faut donc que les produits polymères obtenus dans le cas des graphiques 1 et 3 soient semblables, puisque les viscosités dans les deux cas sont sensiblement pareilles au début, à moins que nous nous trouvions en présence de deux solutions équivisqueuses dont l'une serait de concentration faible et l'au-

tre de concentration plus forte, respectivement en produits à chaînes longues et en produits à chaînes courtes, ce qui serait un pur hasard. Après la mise à la lumière, l'oxygène agit comme agent de dégradation sur la longueur des chaînes, ce qui fait que dans le cas du graphique 3 la montée en viscosité est beaucoup moins brutale que dans le cas du graphique 1. L'oxygène agit donc en présence de lumière de la même façon qu'en présence de la chaleur, où, pour une même température, le poids moléculaire moyen est moindre pour un produit polymérisé en présence d'air.

c) L'a. octène augmente la vitesse de polymérisation (graphique 4), et ceci certainement par suite de la formation de molécules ou de germes très actifs au départ. L'augmentation de la vitesse de polymérisation en présence de lumière est encore très nette dans ce cas et s'apparente à celle montrée dans les graphiques 1 et 2.

d) STAUDINGER a montré que le rapport

$$\frac{\text{viscosité spécifique}}{\text{concentration}} \quad \text{ou} \quad \frac{n\ sp}{C} = \text{Constante.}$$

Ceci n'est vrai qu'en solutions très diluées. Les solutions qui dépassent la viscosité spécifique limite de 0, 4 n'obéissent plus à la loi de POISEUILLE, et l'on obtient des courbes où seulement le rapport log. n sp / c est une constante. Celles de nos courbes qui montrent cette particularité, proviennent donc de solutions trop concentrées. Ces solutions sont tellement visqueuses, non pas à cause des grandes molécules de polystyrol, mais à cause du pourcentage de produit polymérisé. Nous nous basons, pour cette dernière affirmation, sur le fait bien connu aujourd'hui que les polymérisations rapides donnent des chaînes courtes. D'ailleurs, les solutions d'un polystrol bien déterminé dans du styrol montrent ce même phénomène, pour les concentrations dépassant 2% de polystyrol (graphique 5). Dans ce dernier cas, c'est donc bien la concentration qui produit ce phénomène.

Il y a encore bien des points qui demanderaient une étude supplémentaire et nous pensons que des travaux futurs, ou en cours, éclairciront encore bien des faits pour lesquels on en est réduit aux hypothèses.

SECONDE THÈSE

Proposition donnée par la Faculté :

Relation entre la constitution chimique des hydrocarbures et le cognement dans le moteur à explosion

Vu et approuvé :
Clermont-Ferrand, le 19 Mai 1942
Le Doyen de la Faculté des Sciences de
l'Université de Strasbourg
signé : A. DANJON

Vu et permis d'imprimer
Clermont-Ferrand le 15 Mai 1942
Le Recteur de l'Académie de Strasbourg
Président du Conseil de l'Université
Signé : A. TERRACHER

Imp. C. BASIN, 34-36, boulevard Thiers, BETHUNE